21 世纪高等学校辅导教材

物理化学题解

主　编　李德忠　向建敏　何明中
副主编　张铭金　胡明德
编　者（以姓氏笔画为序）
尹业平　吕耀萍　向建敏
李德忠　何明中　张铭金
周锦兰　胡明德　瞿金蓉

华中科技大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学题解/李德忠 向建敏 何明中 主编
武汉:华中科技大学出版社, 2001 年 8 月
ISBN 7-5609-2467-0

Ⅰ. 物…
Ⅱ. ①李… ②向… ③何…
Ⅲ. 物理化学-高等学校-解题
Ⅳ. O64-44

物理化学题解 李德忠 向建敏 何明中 主编

责任编辑:周芬娜 封面设计:周 莉 秦 茹
责任校对:蔡晓瑚 责任监印:张正林

出版发行:华中科技大学出版社
武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87545012

经 销:新华书店湖北发行所

录 排:华中科技大学惠友科技文印中心
印 刷:武汉市科普教育印刷厂

开本:850×1168 1/32 印张:18.5 字数:443 000
版次:2001 年 8 月第 1 版 印次:2001 年 8 月第 1 次印刷 印数:1—6 000
ISBN 7-5609-2467-0/O · 231 定价:22.80 元

前　言

化学作为自然科学之轴心，在国民经济和现代化建设中占有十分重要的地位。随着 21 世纪知识经济社会的到来，世界各国在综合国力，特别是在高新技术领域的竞争必然会愈演愈烈。面对挑战，培养高素质、创新型化学人才，是我国高等化学教育工作者义不容辞的职责。

物理化学是研究化学中的原理和方法，以及化学系统行为最一般规律和理论的学科，是化学的理论基础。正是由于物理化学学科的形成和发展，才使化学从经验走向科学，为人类文明和进步做出了杰出贡献。有统计资料表明，自 1901 年至 1988 年的 110 位诺贝尔化学奖获得者中，约 70 位是物理化学家或从事物理化学领域研究工作的科学家。在我国，目前的研究和实践表明，具有较好物理化学素养的大学毕业生，工作适应能力、应变能力和开辟新的研究领域的能力强，“后劲”足，从而有可能站在国际科技发展的前沿。因此，学好物理化学对于学生创造性思维和创新能力的培养，具有十分重要的作用。

如何学好物理化学？这个问题值得探讨。作为抛砖引玉，我们的一点体会是“三要一抓”，即基本概念要清楚，基本理论要弄懂，基本计算要掌握，同时，抓好习题解答与演算训练。如果缺乏针对性的习题解答与演算的有效训练，对初学物理化学者而言，无异于雾里看花，难识“庐山真面目”；学过之后，更像是过眼烟云，转瞬即逝。有鉴于此，我们在总结多年教学经验的基础上参考国内外有关教材，编写了本书，旨在帮助学生强化习题解答与演算训练环节，提高学习效率，为走向社会或继续深造打下良好的物理化学基础。

本书由基础篇、扩展篇、综合篇组成，共 18 章，具有如下特点：

1. 知识要点是各章内容的提炼和概括，使得知识点及其相互联系、重点和难点一目了然，从而对物理化学的学习、复习起到指导作用。例题解析和习题精粹均有解答，只是详、略程度不同，前者旨在示范，以便举一反三；后者供演练，用于巩固和提高。

2. 为了加强基础、培养能力，例题和习题主要从现行教科书中（如天津大学物理化学教研室宋世谟等编《物理化学》、南京大学物理化学教研室傅献彩等编《物理化学》、胡英等编《物理化学》等等）经过精心筛选出来的，并进行合理编排，能满足不同层次、不同专业学生的学习需要。

3. 题型多样成为本书的一个亮点。填空、选择、问答、推导、论证、分析及计算题排列有序，交相辉映。这对于“三要一抓”，最终达到融会贯通、灵活应用的目标，会收到事半功倍的效果。

4. 综合篇中的本科考试试题和研究生入学考试试题，可供学生进行自我检测，评价学习成效。

5. 扩展篇含量子力学和结构化学基础内容。此举是为适应物理化学学科发展的需要而编写的，其生命力今后会进一步显现出来。

参加本书编写的院校有：华中科技大学、中国地质大学、华中农业大学、武汉理工大学、武汉科技大学、武汉化工学院、湖北工学院、武汉工业学院和江汉大学。参编教师及具体分工为：吕耀萍，第1章；胡明德，第2、3章；何明中，第4、5章；瞿金蓉，第6章；张铭金，第7、8、9章；尹业平，第10、13章；周锦兰，第11、12章；向建敏，第14章；李德忠，第15、16章。第17、18章由参编者共同提供素材，李德忠、何明中整理。易德莲参加了第7、8、9章的资料搜集。

全书由李德忠、向建敏、何明中统稿，最后由李德忠定稿。

本书承蒙原国家教委高等学校理科化学教学指导委员会委

员，武汉大学著名教授，博士生导师屈松生先生作序推荐，编委同仁对此深表谢意。此外本书的出版得到华中科技大学出版社的大力支持，在此表示感谢！

限于编者水平，加之编写时间紧迫，书中不当、疏漏之处难免，恳请同行和读者赐教，给予批评指正。

编者

2001 年 5 月

第一篇　基础篇

第一章　气体的 pVT 关系及其应用

知识要点

1. 四个经验定律

①波义尔定律：pV=常数　(n、T 恒定)

②盖・吕萨克定律：V/T=常数　(n、p 恒定)

③查理定律：p/T=常数　(n、V 恒定)

④阿伏加德罗定律：V/n=常数　(T、p 恒定)

使用条件：前三个定律都是 n 一定，即物质的量不变。另外，上述四个定律为经验定律，适用于低压下的实际气体。

2. 理想气体和理想气体状态方程

(1) 理想气体

凡在任何温度、压力下均服从 $pV=nRT$ 的气体称为理想气体。理想气体具有两个特征：

① 分子本身占有的体积可略去不计。

② 分子间无相互作用，分子间的碰撞属完全弹性碰撞。

应用理想气体具有的两个特征，就可构成理想气体的微观模型。建立一种简化的模型，常常是一种重要的科学方法，有极重要的理论和实际意义。

(2) 理想气体状态方程

① 将波义尔定律、盖・吕萨克定律和阿伏加德罗定律相结合，可导出理想气体状态方程 $pV=nRT$，$pV_m=RT$，$pV=(m/M)RT$。纯气体的摩尔质量 M 可由其相对分子质量直接得出，但混合气体的摩尔质量则需根据 $M_{mix}=\sum_B y_B M_B$ 式计算。

② 理想气体状态方程适用于理想气体及低压条件下的实际气体。

③ 根据气体分子的运动学说，可导出理想气体的运动方程为 $pV=\frac{2}{3}NE_k=\frac{1}{3}Nm\overline{u^2}$。由三个经验定律归纳出的 $pV=nRT$，只是从宏观现象上说明了 p、V、T 间存在一定的依赖关系，而理想气体运动方程则揭示了状态方程 $pV=nRT$ 的微观本质，但它只适用于具有理想气体分子行为的大量分子集合体。

3. 摩尔气体常数 R

只在压力趋于零的极限条件下，各种气体的 p、V、T 才准确地服从 $pV_m=RT$ 或 $pV=nRT$ 的定量关系，R 才确实是一个普适比例常数。用外推法，将气体的 pV_m-p 曲线外推到 $p\to 0$，$R=(pV_m)_{p\to 0}/T$ $=8.314510\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

4. 道尔顿定律和阿马格定律

(1) 分压力

分压力定义为：在总压力为 p 的混合气体中，任一组分 B 的分压力 p_B 是它的物质的量分数 y_B 与混合气体总压力 p 之积，即 $p_B=y_B\cdot p$，$\sum_B p_B=p$。此二式适用于理想气体混合物和非理想气体混合物。

过去曾将分压力定义为：混合气体的任一组分的分压力是其单独存在于混合气体的 T、V 条件下产生的压力，即

$$p_B=\frac{n_B RT}{V}$$

此式仅适用于理想气体。

(2) 道尔顿定律

道尔顿定律：混合气体的总压力等于各组分单独存在于混合气体的 T、V 条件下所产生压力的总和。即 $p=(\sum_B n_B)RT/V$。

此定律适用于混合理想气体和低压混合气体，不适用于非理

想气体。而$\sum_{B} p_B = p$适用于任何气体。

(3) 分体积

分体积 V_B 是所含 n_B 的 B 单独存在于混合气体的 T、p 条件下占有的体积。$V_B=n_B(RT/p)$，$V_B=y_BV$ 适用于理想气体和低压条件下混合气体。

(4) 阿马格定律

阿马格定律：混合气体各组分的分体积之和与总体积相等，即$\sum_{B} V_B = V$，$V=(\sum_{B} n_B)RT/p$

5．实际气体的 *pVT* 性质

(1) 实际气体的 pVT 性质

$$Z \overset{\text{def}}{=\!=\!=} pV/(nRT)=pV_m/RT \quad (Z\text{为压缩因子})$$

① 压缩因子 Z 可方便地描述实际气体的 pVT 关系是否偏离了理想气体的性质。实际气体行为的非理想性主要是由于 a.分子间相互作用的长程吸引力(在低温或中压下呈显著作用)；b.分子间相互作用的短程排斥力(在高压下呈显著作用)；c.分子本身占有体积引起的。从而使得 $Z\neq 1$。

② 压缩因子 Z 是个无量纲纯数。

③ 任何温度、压力下理想气体的压缩因子 Z 恒为 1。

④ 只要 Z 偏离 1，就说明所测定条件下该实际气体偏离了理想气体性质。$Z<1$，表明实际气体比理想气体容易压缩；$Z>1$，表明实际气体比理想气体难于压缩。

(2) 范德华方程与维里方程

① 范德华方程

气体物质的量为 1 mol 的范德华方程：

$$(p+a/V_m^2)(V_m-b)=RT$$

气体物质的量为 n 的范德华方程：

$$[p+(n^2a)/V^2](V-nb)=nRT$$

a．范德华采用硬球模型来处理实际气体，提出了用压力修

正项(a/V_m^2)及体积修正项 b 来修正理想气体状态方程，使之适用于实际气体。

b．各种实际气体的范德华常数 a 与 b，可由实验测定的 p、V_m、T 数据拟合得出，不同的拟合方法会得出不同的数值。

c．a、b 除了与气体种类有关以外，还与气体的温度有关。

d．a、b 也可以通过气体的临界参数求得。

e．若实际气体压力趋于零，则 V_m 趋于无穷大，范德华方程将还原成理想气体状态方程：

$$\lim_{p\to 0}(p + a/V_m^2)(V_m - b) = pV_m = RT$$

f．范德华方程是一种实际气体的简化模型，其精度要比理想气体状态方程高。但该方程对于实际气体来说过于简化，其计算结果还难以满足工程上对高压气体数值计算的需要，但它为建立更准确的实际气体状态方程奠定了基础。

② 维里方程

$$pV = A' + B'\left(\frac{1}{V}\right) + C'\left(\frac{1}{V^2}\right) + \cdots = A + Bp + Cp^2 + \cdots$$

6．实际气体的液化与临界性质

① 要使气体液化，一般需要使系统压力升高，温度降低。理想气体是不能液化的(因理想气体分子间没有作用力)。理想气体状态方程也不能用于描述液化过程。

② 气体加压液化时所允许的最高温度称为临界温度 T_c。气体在临界温度时发生液化所需要的最小压力称为临界压力 p_c。物质在临界温度、临界压力下的摩尔体积称为临界摩尔体积 $V_{c,m}$，常简写为 V_c。

③ 对处于临界条件的范德华方程求解，可得临界常数与范德华常数 a、b 间的关系：

$V_{c,m}=3b$；$p_c=a/(3V_{c,m}^2)=a/(27b^2)$；$T_c=8p_cV_{c,m}=8a/(27Rb)$

7．对应状态原理与压缩因子图

① $p_r=p/p_c$，$V_r=V_m/V_c$ 和 $T_r=T/T_c$，分别称为气体的对比压力、

对比温度和对比体积。

② 若不同的气体有两个对比状态参数彼此相等，则第三个对比状态参数大体上具有相同的值，即 $f(p_r, V_r, T_r)=0$，称为对应状态原理。

③ 处于同一对应状态下的不同气体，它们的其它性质，如压缩系数、粘滞系数等之间也具有简单的对应关系，这种规律也称为对应状态原理。

④ 对应状态原理是研究气体与液化性质的重要依据，但不能应用于固体。

⑤ $Z=\dfrac{pV_m}{RT}=\dfrac{p_rV_r}{T_r}\cdot\dfrac{3}{8}$。根据对应状态原理，处于同一对应状态的不同气体，有差不多相同的 Z 值。据此可以绘制成普遍适用于任何气体的压缩因子图表。

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 某实际气体的压力为 101325Pa，Z=0.9，温度低于其临界温度 T_c，若使气体的压力减半，则其 Z 值将会变______，其新体积与原体积之比 V_2: V_1 ______2。

(2) 当一个未破碎的乒乓球受力呈凹形时，用______法，可使乒乓球壁变______，当温度升高时，球内气体压力______，迫使球壁凹处向外膨胀而恢复球形。

(3) 两个容器的容积相等，器内充满 H_2(g)，两个容器间用一根玻璃管连通，但管中间有一滴水银，把两边的 H_2(g)隔开，温度一边保持 273.15K，而另一边保持 293.2K，问(a)若将 273.15K 的温度升高 10K，则水银滴将向______那边移动。(b)若两边温度均升高 10K，则水银滴向______那边移动。这是因为温度______，压力______。而在(b)中，原温度为 273.15K 那边的

气体的压力加大______倍，而另一边原温度为 293.2K 那边的气体的压力加大______倍，故水银滴向______那边移动。

(4) 在 p-V 图中具有一组氧气的等温线，若再有一组甲烷的等温线，则氧气与甲烷的某一对应状态应在_____温度的等温线上，这是因为 $\frac{T(CH_4)}{T_c(CH_4)}$______$\frac{T(O_2)}{T_c(O_2)}$，由于 $T_c(CH_4)$_____$T_c(O_2)$，故 $T(CH_4)$_______$T(O_2)$，所以同一对应状态的两种气体体系处于______温度的等温线上。同理 $\frac{p(CH_4)}{p_c(CH_4)}$_______$\frac{p(O_2)}{p_c(O_2)}$，由于 $p(CH_4)$_________$p(O_2)$，因此它们的压力也_________同一压力坐标上。

(5) 气体 A、B、C 服从范德华方程，常数 a、b 给定值如下：

	A	B	C
a:	5	5	20
b:	0.025	0.15	0.10

它们的 T_c 大小次序为 A_____B_____C。

(6) 理想气体分子运动方程 $pV=\frac{2}{3}NE_k$ 的适用范围是____。

(7) 试从气体分子运动理论的基本公式推导出波义尔定律与查理-盖·吕萨克定理。因 $p=\frac{1}{3}(\frac{N}{V})m\bar{c}^2=\frac{2}{3}(\frac{N}{V})\frac{3kT}{2}$，即$(pV)_T=$_______(______定律)；根据上式有 $pV=$_______，即 p_______T(____________定律)。

解 (1) 大；大于

(2) 热水浸泡；软；加大

(3) 原 293.2K；原 293.2K；升高；加大；$\frac{283}{273.15}=1.0366$；$\frac{303}{293.2}=1.034$；原 293.2K

(4) 不同；=；≠；≠；不同；=；≠；不在

(5) >；>

(6) 只适用于具有理想气体分子行为的大量分子集合体

(7) 常数；波义尔；NkT；∝；查理-盖·吕萨克

[题 2] 选择题

(1) 两瓶温度不同的压缩氧气 A 及 B，A 的出口压力大于 B 的出口压力，因此 A 瓶中的气体密度要比 B 瓶中的(　)。

A．大　B．小　C．相等　D．不能确定

(2) A 球中装有 1 mol 的理想气体，B 球中装有 1 mol 的非理想气体，两球中气体的 pV_m 乘积相同,在小于 T_c，p_c 的温度、压力下，非理想气体的温度将比理想气体的温度(　)。

A．高　B．低　C．相等　D．不能比较

(3) 气体液化的必要条件为(　)。

A．压力>临界压力　B．温度<临界温度

C．体积等于临界体积　D．升高温度

(4) 对在高温下的非理想气体，下列四种状态方程中何者较为合适。(　)

A．$pV_m = RT + \dfrac{a}{V_m}$　B．$pV_m=RT+b$

C．$pV=RT+bp$　D．$pV=RT-bp$

(5) 在下列某物质临界点的描述中，哪一条是不确切的？(　)

A．饱和液体的饱和蒸气的摩尔体积相等

B．临界参数 T_c、p_c、V_c 皆为恒定值

C．气体不能液化

D．$\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0$，$\left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$

(6) 若某实际气体的体积小于同温同压同量的理想气体的体积，则其压缩因子 Z 应为(　)。

A．等于零　　B．等于 1　　C．小于 1　　D．大于 1

(7) 当实际气体处于低于波义尔温度时，只要压力不太大，则有(　　)。

A．$pV<nRT$　　B．$pV>nRT$　　C．$pV=nRT$　　D．$pV\to 0$

(8) 在有关临界点的描述中，下列说法中哪种是不正确的？(　　)

A．临界点所对应的温度是气体可以加压液化的最高温度。

B．在临界参数中，临界体积是最易准确测定的。

C．临界点处，应该有：$\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_T=0$，$\left(\dfrac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T=0$。

D．在临界点液体和蒸气具有相同的比容。

(9) 为识别各类气瓶，在实验室或实际生产中，在氢气钢瓶外表面上所涂的颜色规定为(　　)。

A．天蓝色　　B．黑色　　C．深绿色　　D．白色

(10) 根据定义，等压膨胀系数$\alpha=\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，等容压力系数$\beta=\dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$，等温压缩系数$\kappa=-\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$。$\alpha$、$\beta$、$\kappa$三者之间的关系是(　　)。

A. $\alpha\cdot\beta=p\cdot\kappa$　　　　B. $\alpha=p\cdot\beta\cdot\kappa$

C. $\alpha\cdot\kappa=\beta/p$　　　　D. $\alpha\cdot\beta\cdot\kappa=1$

解　(1) D　(2) A　(3) B　(4) C　(5) C　(6) C

(7) A。当低于波义尔温度时，气体的 pV-p 曲线具有最低点。当 p 不太大时，pV 乘积总是小于 nRT。

(8) B。临界点附近，物质已呈乳状液，故要直接测定临界体积是困难的，且不易测准。

(9) C

(10) B。对于一定量的纯物质，$f(T, p, V)=0$，故有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=-1,\quad \alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$
$$=p\cdot\beta\cdot\kappa$$

[题 3] 设有一混合气体，压力为 101.325kPa，用气体分析仪进行分析。取样气体体积为 0.100dm^3。首先用 NaOH 溶液吸收 CO_2，吸收后，剩余气体体积为 0.097dm^3；接着用焦性没食子酸溶液吸收 O_2，吸收后，还剩气体体积为 0.096dm^3；再用浓硫酸吸收乙烯，最后剩余气体体积为 0.063dm^3。已知混合气体中有 CO_2、O_2、C_2H_4、H_2 等四个组分，试求(1)各组分的摩尔分数；(2)各组分的分压。

解 (1) CO_2 吸收前，气体体积为 0.100dm^3，吸收后为 0.097dm^3，显然 CO_2 的体积为(0.100−0.097)dm^3=0.003dm^3。其它气体的体积依此类推，故有

$$CO_2\text{的体积分数}=\frac{0.100-0.097}{0.100}=0.030$$

$$O_2\text{的体积分数}=\frac{0.097-0.096}{0.100}=0.010$$

$$C_2H_4\text{的体积分数}=\frac{0.096-0.063}{0.100}=0.330$$

$$H_2\text{的体积分数}=\frac{0.063}{0.100}=0.630$$

由于体积分数等于物质的量分数，所以

$y(CO_2)=0.030$，$y(O_2)=0.010$，$y(C_2H_4)=0.330$，$y(H_2)=0.630$

(2) 由分压定律 $p_B=py_B$ 得出各组分的分压为：

$p(CO_2)=3.040\text{kPa}$，　$p(O_2)=1.013\text{kPa}$

$p(C_2H_4)=33.235\text{kPa}$，　$p(H_2)=64.037\text{kPa}$

[题 4] 计算 1 mol 实际气体在 1013.25kPa 和 0°C 时所占的体积是多少？(已知第二维里系数是 $2\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。)

解 实际气体的 pV_m 乘积可用幂级数形式表示

$$pV_m=A+Bp+Cp^2+\cdots$$

式中 p 是压力；V_m 是摩尔体积；A、B、C 分别是第一、第二、第三维里系数。一般，这些系数所占的重要性和它在方程中的次序是一致的。因此，在低压下，只有第一维里系数有意义。

因为 $pV_m=RT$，则 $pV_m=RT+Bp$，即

$1013.25\times10^3\times V_m=8.31\times273+2\times10^{-5}\times1013.25\times10^3$

所以 $V_m=\left(\dfrac{8.31\times273}{1.013\times10^6}+2\times10^{-5}\right)\text{m}^3=2.26\times10^{-3}\,\text{m}^3$

[题 5] He 在 1.013×10^7Pa 和 0°C 时的摩尔体积是它在 1.013×10^5Pa、0°C 时体积的 0.011075 倍，试估计 He 原子的半径。

解 对于 He 气，它的范德华方程中的常数 a 很小，所以 a/V^2 一项可略去。即其范德华方程形式为：

$$p(V-b)=RT$$

将题给数据代入，可以列出两个方程：

$$\begin{cases}1.013\times10^7(0.011075V-b)=8.31\times273\\1.013\times10^5(V-b)=8.31\times273\end{cases}$$

解上述方程组得 $b=2.435\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

由于 1 mol He 原子的真实体积应为 $b/4$，因此，一个 He 原子体积是

$$\left(\frac{2.435\times10^{-5}}{4\times6.02\times10^{23}}\right)\text{m}^3=1.011\times10^{-29}\,\text{m}^3$$

假定原子是球形的，则

$$\frac{4}{3}\pi r^3=V,\quad \frac{4}{3}\pi r^3=1.011\times10^{-29}\,\text{m}^3$$

因此，$r=\left(\dfrac{1.011\times10^{-29}\times3}{4\pi}\right)^{1/3}\text{m}=1.342\times10^{-10}\,\text{m}$

[题 6] 设 He 具有理想气体行为，在压力为 101325Pa、温度为 298.15K 时，将 He 气充入体积为 1dm^3 的气球内，当气球上升至压力为 28000Pa 的某高度，温度为 230K 时。(1)问气球的体积为原体积的百分之几？(2)若气球改为同样条件下充甲烷与

乙烷的混合气体 0.947 克，并设其具有理想气体行为，那么气球上升至压力为 28000Pa 的高度，其体积与题(1)相同，问球内甲烷与乙烷的分压在上升时是否改变，各为多少?

解 (1) 因题设气体具有理想气体行为，故可应用理想气体状态方程，按已知条件求出 He(g)物质的量，然后再求上升后的体积。

$$n(\mathrm{He})=\frac{pV}{RT}=\left(\frac{101325\times1\times10^{-3}}{8.314\times298.15}\right)\mathrm{mol}=0.04087\mathrm{mol}$$

$$V_\mathrm{f}=\frac{n(\mathrm{He})RT}{p}=\left(\frac{0.04087\times8.314\times230}{28000}\right)\mathrm{m}^3=2.79\times10^{-3}\mathrm{m}^3$$

$$=2.79\mathrm{dm}^3$$

故气球的体积为原体积的 $\frac{2.79}{1}\times100\%=279\%$

(2) 若改为充甲烷与乙烷的混合气，根据分压定律有

$$p_{总}=p(甲烷)+p(乙烷)$$

现上升至压力为 28000Pa 的高度，其体积与(1)相同，也是 $2.79\mathrm{dm}^3$，则混合气体物质的量必定与 He(g)相等，故有

$$n(甲烷)+n(乙烷)=0.04087\mathrm{mol}$$

现设混合气中含甲烷 x 克，则乙烷为$(0.947-x)$克，有

$$\frac{x}{16}+\frac{0.947-x}{30}=0.04087$$

$$x=0.320(甲烷)\qquad 0.947-0.320=0.627(乙烷)$$

在气球的上升过程中，因甲烷与乙烷物质的量没有改变，故球内的分压比不变，到 28000Pa 的高处，两种气球的分压分别为:

$$p(甲烷)=\left[28000\times\left(\frac{0.32}{16}\right)\times\frac{1}{0.04087}\right]\mathrm{Pa}=1.37\times10^4\mathrm{Pa}$$

$$p(乙烷)=\left[28000\times\left(\frac{0.627}{30}\right)\times\frac{1}{0.04087}\right]\mathrm{Pa}=1.43\times10^4\mathrm{Pa}$$

[题 7]　试将 Dieterici 方程 $p=\frac{RT}{V_m-b}e^{-\frac{a}{V_mRT}}$ 改写成维里型方程。

解　维里型方程为幂级数方程，故可将上述方程的指数项按级数展开，整理后与维里方程的对应项比较，便可得相应的维里系数。先将所述方程改写为

$$pV_m=RTe^{-\frac{a}{V_mRT}}+pb$$

因 $\frac{a}{V_mRT}$ 为一小数，故按 $e^{-x}=1-x+\frac{1}{2}x^2+\cdots$ 展开，有

$$e^{-\frac{a}{V_mRT}}=1-\left(\frac{a}{V_mRT}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{a}{V_mRT}\right)^2+\cdots$$

又因 pb 一项甚小，用 $pb=\left(\frac{RT}{V_m}\right)b$ 代替，相差甚小，于是有

$$pV_m=RT\left[1-\left(\frac{a}{V_mRT}\right)+\frac{1}{2}\left(\frac{a}{V_mRT}\right)^2+\cdots\right]+\frac{RT}{V_m}b$$

$$=RT+(bRT-a)\frac{1}{V_m}+\frac{a^2}{2RT}\frac{1}{V_m^2}+\cdots$$

故维里系数　　$A'=RT$；$B'=bRT-a$；$C'=\frac{a^2}{2RT}$

将 $\frac{1}{V_m}=\frac{p}{RT}$ 代入上式，得

$$pV_m=RT+\left(b-\frac{a}{RT}\right)p+\frac{a^2}{2R^3T^3}p^2+\cdots$$

[题 8]　若于 273.15K 时，将氧充入 $20dm^3$ 的高压钢瓶中，钢瓶内氧的最后压力为 150 × 101325Pa，已知氧的范德华常数为 $a=1.3602\times101325dm^6\cdot Pa\cdot mol^{-1}$，$b=0.03183dm^3\cdot mol^{-1}$。设氧气服从范德华状态方程，而钢瓶的最高允许压力为

200×101325Pa，则该钢瓶存放处的最高许可温度为多少？

解　范德华方程为

$$\left(p+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT$$

将题给数据代入上述方程，可求出钢瓶中所储氧的物质的量 n，然后代入允许最高压力，可求得最高允许温度。但从范德华方程求解 n，在数学上颇为麻烦，故可先按理想气体状态方程估算钢瓶中储存氧的物质的量：

$$n=\left(\frac{150\times101325\times20\times10^{-3}}{8.314\times273.15}\right)\text{mol}=133.9\text{mol}$$

并作为一级近似，便可将上述 n 值及最高允许压力代入范德华方程，求得最高允许温度：

$$T=\left[\frac{1}{133.9\times8.314}\left(200\times101325+\frac{1.3605\times101325\times10^{-6}}{(20\times10^{-3}/133.9)^2}\right)\times(20\times10^{-3}-133.9\times0.0318\times10^{-3})\right]\text{K}=373.9\text{K}$$

若要求精确的 n 值，可将 133.9 代入范德华方程的左端，求得右端 nRT 中的 n 值：

$$n=\frac{1}{RT}(p+\frac{a}{V_\text{m}^2})(V-nb)=\left[\frac{1}{8.314\times273.15}\left(150\times101325+\frac{1.3605\times101325\times10^{-6}}{(20\times10^{-3}/133.9)^2}\right)\right]\text{mol}=148.2\text{mol}$$

然后再代回范德华方程，求得最高压力时最高温度为 345.3K。经过循环上法数次逼近，准确值为 n=156.31mol，T=332K。

[题 9]　一个单组分体系在临界温度以下的区域内气态与液态共存，由实验测得的某平衡等温线如图 1-1(a)所示的 BDF 水平直线，而由范德华方程计算所得结果为曲线 BCDEF，试比较

由这两条线所围成的两块面积 I 及 II 的大小。

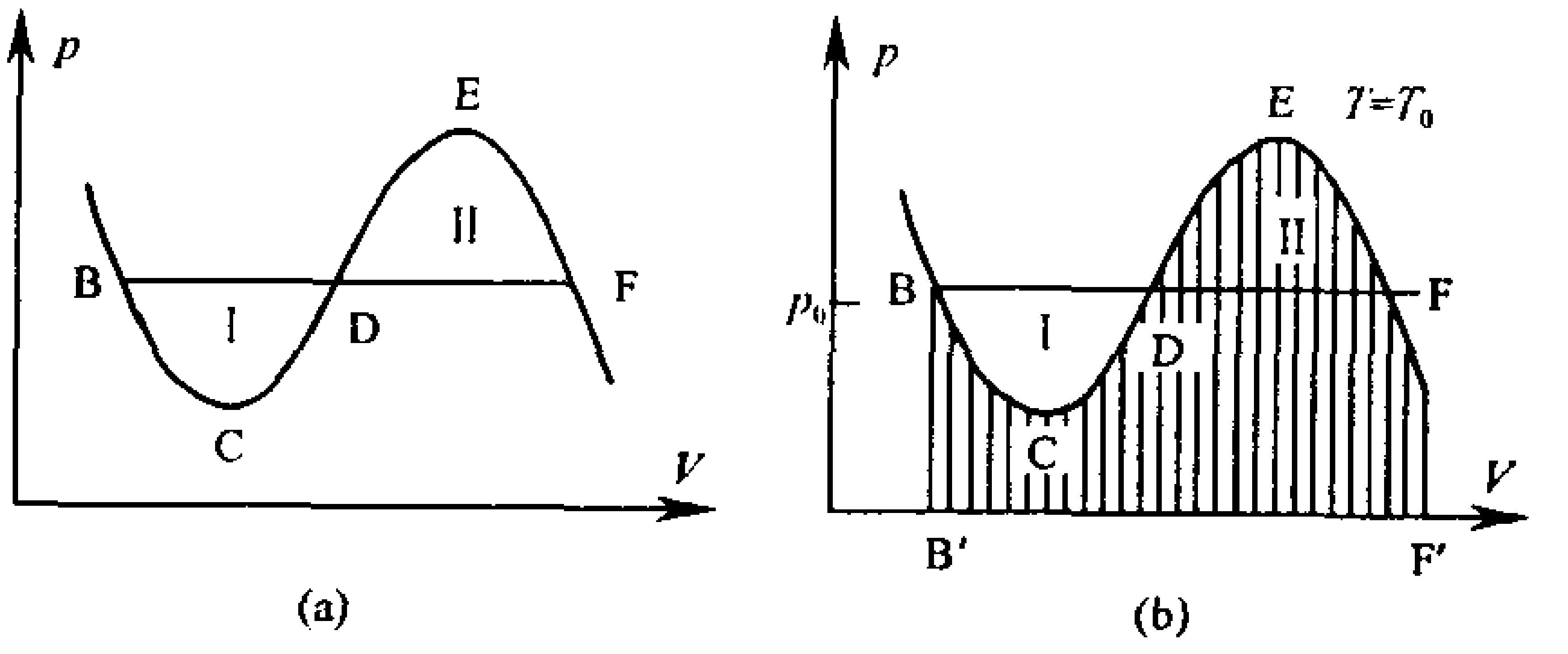


图 1-1

解　解法一

设 1 mol 该种气体在由状态 B 至 F 的实际过程中，$T=T_0$，$p=p_0$，为可逆相变过程，其$\Delta G=0$，所以

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(pV) = -p_0\Delta V$$

因为
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\,,$$

所以
$$\Delta U = \int_{V_B}^{V_F}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

又因
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\,,$$

所以
$$\Delta S = \int_{V_B}^{V_F}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

由范德华方程　$(p+\frac{a}{V^2})(V-b)=RT$ 得

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

所以
$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$$\Delta U = \int_{V_B}^{V_F}\left(\frac{RT}{V-b} - p\right)dV = \int_{V_B}^{V_F}\frac{a}{V^2} = dV = -a\left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_B}\right)$$

$$\Delta S = \int_{V_B}^{V_F} \frac{R}{V-b} \mathrm{d}V = R \ln \frac{V_F - b}{V_B - b}$$

故 $$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -RT \ln \frac{V_F - b}{V_B - b} - a\left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_B}\right)$$

在图 1-1(b)中曲边梯形 B′BCDEFF′的面积：

$$S_{曲} = \int_{V_B}^{V_F} p\mathrm{d}V = \int_{V_B}^{V_F} \left[\left(\frac{RT}{V-b}\right)\frac{a}{V^2}\right]\mathrm{d}V$$

$$= RT \ln \frac{V_F - b}{V_B - b} + a\left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_B}\right)$$

矩形 B′BFF′的面积：

$$S_{矩} = p_B(\Delta V) = -\Delta A = RT \ln \frac{V_F - b}{V_B - b} + a\left(\frac{1}{V_F} - \frac{1}{V_B}\right)$$

所以 $S_{矩}=S_{曲}$，$S_{\mathrm{I}}=S_{\mathrm{II}}$

解法二

该气体在 B 点为液态，在 F 点为气态，同温、同压下两相共存，因此两相化学势相等，即 $\mu^{(\mathrm{l})}=\mu^{(\mathrm{g})}$。因为 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V$，所以由 B 点到 F 点沿着范德华的路径 BCDEF 移动时的化学势变化等于沿这条路径积分 $V\mathrm{d}p$ 的值，即

$$\mu^{(\mathrm{g})} - \mu^{(\mathrm{l})} = \int_{\mathrm{BCDEF}} V\mathrm{d}p = \int_{\mathrm{B}}^{\mathrm{C}} V\mathrm{d}p + \int_{\mathrm{C}}^{\mathrm{D}} V\mathrm{d}p + \int_{\mathrm{D}}^{\mathrm{E}} V\mathrm{d}p + \int_{\mathrm{E}}^{\mathrm{F}} V\mathrm{d}p$$

$$= (-\int_{\mathrm{C}}^{\mathrm{B}} V\mathrm{d}p + \int_{\mathrm{C}}^{\mathrm{D}} V\mathrm{d}p) + (\int_{\mathrm{D}}^{\mathrm{E}} V\mathrm{d}p - \int_{\mathrm{F}}^{\mathrm{E}} V\mathrm{d}p) = S_{\mathrm{BCDB}} - S_{\mathrm{DEFD}}$$

因为 $$\mu^{(\mathrm{g})} = \mu^{(\mathrm{l})}$$

所以 $$S_{\mathrm{I}}=S_{\mathrm{II}}$$

解法三

气体由 B 点出发，沿曲线 BCDEF 膨胀，然后再沿直线 FDB 压缩回到 B 点，这是一个恒温可逆循环。由热力学第二定律知，$\Delta S=0$，即 $Q=0$；由热力学第一定律知，$\Delta U=0$，故功 $W=0$，即该

循环过程中，体系做功为零，DEFD 为顺时针过程，其功为正。BCDB 为逆时针过程，其功为负，既然总功为零，则其符号相反，绝对值相等。故 $S_{\mathrm{I}}=S_{\mathrm{II}}$。

习题精粹

1．一个具有瓶塞，容积为 $2.24\mathrm{dm}^3$ 的玻璃瓶，充以氧气，称得氧气重 3.20g，此时氧气压力与大气压力相等，若将瓶加热并打开活塞，使氧气溢出瓶外，当瓶的温度增加 30K 时，再盖上活塞，称得瓶中氧气重为 2.88g，试计算氧气的原来的温度及大气的压力为多少?

2．在 $1.000\mathrm{dm}^3$ 的容器中装有 $H_2(g)$和 $O_2(g)$的混合气体，点火爆炸后，整个容器保持 523.2K 温度，压力恰为 101325Pa，然后降温至 253.2K，使所有水结成冰(蒸气压略而不计)，多余 $O_2(g)$的压力为 $3.400\times10^4\mathrm{Pa}$，试计算原始混合气体的组成(设气体具有理想气体行为)。

3．在 20°C 时，将氨通入 $1\mathrm{dm}^3$ 的容器中，直到压力达到 $1.489\times10^6\mathrm{Pa}$，在催化剂存在下维持其温度为 350°C，这时一部分氨分解成氮和氢，压力变成 $5.066\times10^6\mathrm{Pa}$。在此条件下，氨分解的比例(离解度)是多少？各气体组分的物质的量分数及分压又是多少?

4．若将潮湿的 $N_2(g)$通入装有干燥剂的瓶内，送入气体的初压为 101325Pa，在瓶内放置数小时后压力降为 98300Pa，试计算原来氮气中含水的物质的量分数。若瓶的温度为 300.2K，干燥剂增重 0.250g，则瓶的容积为多大?

5．乙炔与过量氧气混合，其体积为 $9.87\mathrm{m}^3$，在 298.2K 时的压力为 99320Pa，爆炸后所产生的干燥气体在 333.2K 及 99320Pa 下的体积为 $8.46\mathrm{m}^3$，试计算原来混合物中乙炔的体积分数。

6．服从范德华方程的某实际气体，其 $p_c=4.05\times10^6\mathrm{Pa}$，在

其波义尔温度时，若要使其 pV 乘积的变化小于 0.1%，则该气体的压力最大允许值为多少?

7．氖的蒸气压随温度的变化符合下列方程:

$$\lg\frac{p}{p^{\ominus}}=5.87-0.0437T-127T^{-1}$$

已知氖和氩的 p_c 分别为 2.74×10^6 和 4.86×10^6Pa，T_c 分别为 44K 和 151K，设上述气体符合对应状态原理，试估算氩在 135K 时的蒸气压。

8．若实际气体的维里方程为 $pV_m=A+B'/V_m+C'/V_m^2$，试证明该气体

$$p_c=-\frac{B'^3}{27c'^2};\quad V_{c,m}=-\frac{3C'}{B'};\quad T_c=\frac{B'^2}{3RC'};\quad \frac{RT_c}{p_cV_{c,m}}=3$$

9．求遵守范德华状态方程式的气体膨胀系数公式。

10．氢的状态方程近似为 $p(V-b)=RT$，其中 $b=2.67\times10^{-5}m^3\cdot mol^{-1}$，用这些数据估计氢在 25°C 和 1.01325×10^7Pa 时的逸度。

习题精粹解答

1．因体积未变，故 $n_1T_1=n_2T_2$，即

$$\frac{3.20}{32}\times T_1=\frac{2.88}{32}\times(T_1+30)$$

$$T_1=270\text{K},\qquad p=1.0\times10^5\,\text{Pa}$$

2．反应后剩余的 $n(O_2)=1.62\times10^{-2}$ •mol; $p(H_2O)=3.107\times10^4$Pa; 反应后生成的 $n(H_2O)=7.14\times10^{-3}$mol；原始气体组成 $x(H_2)=0.265$; $x(O_2)=0.735$。

3．根据理想气体状态方程式，求初始 NH_3 的 n 值：n=0.611mol。因 NH_3 是按化学反应方程式 $2NH_3=N_2+3H_2$ 分解的，设离解度为α，则混合气体中各组分的物质的量分别为:

$NH_3: n(1-\alpha)$; $N_2: \frac{1}{2}n\alpha$; $H_2: \frac{3}{2}n\alpha$; $n_{总} = n(1+\alpha)$

在 350°C 时，混合气体的状态方程为 $pV = n(1+\alpha)RT$，故

$$\alpha=0.600$$

各组分气体的物质的量分数分别为：

$$x(NH_3) = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = 0.250; \quad x(N_2) = \frac{\alpha}{2(1+\alpha)} = 0.1875;$$

$$x(H_2) = \frac{3\alpha}{2(1+\alpha)} = 0.5625$$

各组分气体的分压分别为：

$$p(NH_3) = 1.267\times10^6\,\text{Pa}; \quad p(N_2) = 9.524\times10^5\,\text{Pa};$$

$$p(H_2) = 2.857\times10^6\,\text{Pa}$$

4. $$\begin{cases} 98300V = nx(N_2)RT \\ 101325V = nRT \end{cases}$$

解方程组可得 $x(N_2)=0.97$，从而

$x(H_2O)=0.03$； $n(H_2O)=0.0139\text{mol}$; $V=0.0115\text{m}^3$

5. $n(C_2H_2) + n(O_2) = 395.4\text{mol}$; $n'(O_2) + n(CO_2) = 303.3\text{mol}$

设 $n(C_2H_2)=x$，则 $n(CO_2)=2x$，消耗 O_2 的物质的量为 $n = \frac{5}{2}x$，剩余 O_2 的物质的量为 $n'(O_2) = 303.3 - 2x$，故

$$n(C_2H_2)+n(O_2，消耗)+n'(O_2，剩余)=395.4\text{mol}$$

$$x + \frac{5}{2}x + 303.3 - 2x = 395.4\text{mol}$$

$$x = 61.4\text{mol}$$

原有 O_2 物质的量 $n(O_2)=334\text{mol}$；$p(O_2)=83897\text{Pa}$；$p(C_2H_2)=15423\text{Pa}$；$V(O_2)=8.34\text{m}^3$

6. 对比范德华方程并整理，有

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

在波义尔温度时，$T_r=\dfrac{T_B}{T_c}$，又因 $T_B=\dfrac{a}{Rb}=\dfrac{27T_c}{8}$

所以 $$T_r=\frac{27}{8},\quad p_r=\frac{27}{3V_r-1}-\frac{3}{V_r^2}$$

现设 $p_r=x$，$V_r=\dfrac{y}{x}$，代入上式有

$$3x^2+(y^2-9y)x+27y^2-3y^3=0$$

当 $p\to0$ 时，$x\to0$。由上式有 $y\to9$，y 变化 0.1%，即 y 由 9 改变为 9.009 时，x=0.87=p_r，故

$$p=p_c\cdot p_r=0.87\times4.05\times10^6\,\text{Pa}=3.52\times10^6\,\text{Pa}$$

7．将 $p=2.74\times10^6p_r$，$T=44T_r$ 代入所给公式，对于氖，有

$$\lg\frac{2.74\times10^6p_r}{p^\ominus}=5.87-44\times0.0437\ ,\ T_r-\frac{127}{44T_r}$$

因对应状态下，氩也符合上式，氩在 135K 时，有

$$T_r=\frac{135}{151}=0.894$$

代入上式有 $$\lg\frac{2.74\times10^6p_r}{p^\ominus}=-14.549$$

$$p_r=0.309$$

因而在 135K 氩的蒸气压 $p=1.50\times10^6\,\text{Pa}$。

8．$p=\dfrac{RT}{V_m}+\dfrac{B}{V_m^2}+\dfrac{C}{V_m^2}$

在临界点时：$\dfrac{dp}{dV}=-\dfrac{RT}{V_m^2}-\dfrac{2B'}{V_m^3}-\dfrac{3C'}{V_m^4}=0$

$$RT_c+\frac{2B'}{V_{c,m}}+\frac{3C'}{V_{c,m}^2}=0$$

$$\frac{d^2p}{dV_2}=\frac{2RT}{V_m^3}+\frac{6B'}{V_m^4}+\frac{12C'}{V_m^5}=0$$

$$RT_c + \frac{3B'}{V_{c,m}} + \frac{6C'}{V_{c,m}^2} = 0$$

解上述式子有：$V_{c,m} = -\frac{3C'}{B'}$；　$T_c = \frac{B'^2}{3RC'}$；　$p_c = \frac{-B'^3}{27C'^2}$

$$\frac{RT_c}{p_c V_{c,m}} = R\left(\frac{B'^2}{3RC'}\right)\left(-\frac{27C'^2}{B'^3}\right)\left(\frac{-B'}{3C'}\right) = 3$$

9．当p一定时，将$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$两边对$T$微分：

$$0 = \frac{R}{V_m - b} - \left[\frac{RT}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^3}\right]\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

因为　$$\alpha = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = \frac{V_m - b}{V_m T - \frac{2\alpha}{R}\left(\frac{V_m - b}{V_m}\right)^2}$$

对于理想气体，有a=b=0，所以 $\alpha = 1/T$

10．已知　　pV=RT+Bp　　(1)

与题给方程　　pV=RT+bp　　(2)

对比可知，第二维里系数B等于范德华常数b。

已知函数α定义为：　$\alpha = \frac{RT}{p} - V$　　(3)

比较(2)式和(3)式可知，α=–b，这样，就可以把所给的数据代入下式，积分后求出f值：

$$\ln\frac{f}{p} = -\frac{1}{RT}\int_0^p \alpha \mathrm{d}p$$

$$\lg f = \lg p + \frac{pb}{2.303RT} = 7.059$$

$$f = 1.129 \times 10^7\,\mathrm{Pa}$$

第二章　热力学第一定律

知识要点

1. 常用的重要概念和术语

(1) 系统与环境

在热力学中把众多事物中所要研究的那部分单独划分出来称为系统。系统周围的与它密切相关的那部分事物称为环境。系统与环境之间可能有物质和能量的交换，按交换的不同情况把系统分为如下三类。

① 敞开系统：系统与环境之间既有能量交换也有物质交换。

② 封闭系统：系统与环境之间只有能量交换而没有物质交换。

③ 隔离系统：系统与环境之间既没有能量交换，也没有物质交换。

系统按其所含相数的情况又可分为两种。

① 匀相系统：只含一种相态的系统，也称为单相系统。

② 非匀相系统：含有两种或两种以上相态的系统，也称为多相系统。

(2) 系统的性质

用来描述系统热力学状态的宏观性质（如体积、压力、温度、密度、内能、焓、表面张力等）可分为两大类。

① 广延性质：此种性质的数值与系统的物质的量成正比，具有加和性。如体积、质量、热容量、内能、焓等是广延性质。

② 强度性质：此种性质的数值与系统的物质的量无关，不具有加和性。如温度、压力、密度、摩尔体积等是强度性质。

单位量的广延性质就是强度性质。如摩尔体积、比热等。

(3) 状态与状态函数

系统的状态是系统所有性质的综合表现。描述这个状态的系统的宏观性质如温度、压力、体积、内能等称为状态函数。状态函数具有如下性质：

① 系统的状态确定后，它的所有性质都只有一个确定的数值；而当系统所有性质的数值确定后，系统的状态也就完全确定了。这就是状态函数的单值性。

② 状态函数的增量只与系统的初态和终态有关，而与变化经过的具体历程无关。

③ 状态函数在数学处理上可以使用全微分。

(4) 过程与途径

系统状态所发生的任何变化称为过程；

状态变化的具体历程称为途径。

① 恒温过程：系统初态温度 T_1，终态温度 T_2，与环境温度 T_e 均相等且等于定值的过程，也就是 $T_1 = T_2 = T_e =$ 常数。

② 恒压过程：$p_1 = p_2 = p_e =$ 常数的过程，其中，p_1、p_2、p_e 分别代表初态压力、终态压力、环境压力。

③ 恒容过程：在整个变化过程中系统的体积自始至终都没有一点改变的过程，即 $\Delta V \equiv 0$ 的过程。

④ 绝热过程：系统在发生状态变化时不与环境交换热量的过程。

⑤ 循环过程：系统由初态出发经历一系列过程后，又回到原来初态的过程。在此过程中系统所有状态函数的增量均为零。

(5) 热力学平衡态

系统的所有性质都不随时间而改变的状态称热力学平衡态。此状态必须满足以下三个条件。

① 热平衡：系统内部各部分温度相等。

② 力平衡：系统内部各处的压力相等。

③ 物质平衡：若系统内存在相变化和化学变化，则这两类变化均应达到平衡。系统内部不再有物质的传递，即系统内部各组分的化学势均相等。

(6) 热与功

① 热是系统与环境间因温度差所交换的能量，以 Q 表示。规定，系统若吸热，则 Q 为正值；若放热，则 Q 为负值。

热不是系统的性质，即不是状态函数。它的数值是与变化的具体历程有关的途径变量。在数学处理上不能用全微分。

② 功是系统与环境间所交换的除热以外的其它任何形式的能量，以 W 表示。规定，系统若得功，则 W 为正值；若做功，则 W 为负值。

同热一样，功也是途径变量，它的数值与途径有关，也不能用全微分的方法处理。

功又分为两类。因系统体积改变而与环境交换的功叫体积功。除体积功以外的所有形式的功均叫非体积功或有效功，常用 W'表示。

(7) 体积功

系统从初态体积 V_1 反抗环境压力 p_e 而变化到终态体积 V_2 过程中所做体积功的计算公式为：

$$W=-\int_{V_1}^{V_2} p_e \mathrm{d}V$$

下面是常见过程体积功的计算。

① 自由膨胀过程：所谓自由膨胀就是系统向外界压力为零的真空膨胀，此时 $p_e=0$，所以

$$W=-\int_{V_1}^{V_2} p_e \mathrm{d}V=0$$

② 恒容过程：此过程中 $\mathrm{d}V=0$，所以

$$W=-\int_{V_1}^{V_2} p_e \mathrm{d}V=0$$

③ 恒外压过程：此时 $p_e=$ 常数，所以

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_e \mathrm{d}V = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e \Delta V$$

④ 恒压过程：此过程有 $p_1 = p_2 = p_e =$ 常数，所以

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_e \mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -p\Delta V$$

⑤ 液体的气化（或固体的升华）过程：因该过程都是在恒温恒压下进行的，而且液体（或固体）的体积与同量气体体积相比可以忽略，因此当把气体视为理想气体时由恒压过程公式可得

$$W = -p\Delta V = -p(V_g - V_l) = -pV_g = -nRT$$

⑥ 外界压力与系统压力始终相差一无穷小量的过程：此过程有 $p_e = p + \mathrm{d}p$，所以

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_e \mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} (p + \mathrm{d}p)\,\mathrm{d}V$$

$$= -\int_{V_1}^{V_2} (p\mathrm{d}V + \mathrm{d}p\mathrm{d}V) = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$$

当上式用于理想气体的恒温过程时有：

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V}\mathrm{d}V = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

或

$$W = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

(8) 内能

内能是系统内部的总能量，即系统内部各微粒运动的动能与相互作用的势能之和，用 U 表示。系统整体处在某势场中的势能与它整体运动的动能不是内能。

内能是系统的状态函数；内能属广延性质；内能的绝对值目前尚不能确切知道。理想气体的内能只与温度有关。

(9) 可逆过程

可逆过程是系统内部及系统与环境间每一瞬间都接近于平衡态的过程。此过程有如下三个特点：

① 过程进行得非常缓慢；

② 过程沿原途径反向进行时，系统与环境均可复原；

③ 此过程中若做功则最大，若耗功则最小。

可逆过程虽是理想过程，但下列实际过程也可视为可逆过程。

① 温度差无限小的传热过程。

② 压力差无限小的体积变化过程。$W = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$ 就是可逆体积功的计算公式。

③ 在相变平衡点对应的温度与压力下进行的相变过程。如在 0℃与 101.325kPa 下，冰与水的转变过程；在 100℃，101.325kPa（此压力为 100℃时水的饱和蒸气压。饱和蒸气压是指在某温度时，液体或固体物质与其蒸气达相平衡时，蒸气的压力即为该液体或固体物质在此温度下的饱和蒸气压。其值随温度升高而增加）下，水与水蒸气的相互转变过程；在 10℃，1228Pa（此压力为 10℃时水的饱和蒸气压）下，水与水蒸气的相互转变过程。

2. 热力学第一定律及焓

(1) 热力学第一定律

热力学第一定律的内容就是能量守恒。常用的适用于封闭系统的数学表达式为：

$$\Delta U = Q + W$$

式中，W 是过程中系统与环境交换的总功。

对恒容且不做非体积功的过程，有

$$\Delta U = Q_V$$

(2) 焓

焓的定义为 $H = U + pV$。从定义式可知，焓是系统的状态函数，它是广延性质，它有能量的单位，它的绝对值目前尚不能确切知道，对理想气体它的值仅只与温度有关。

对封闭系统在恒压下且不做非体积功的过程，有

$$\Delta H = Q_p$$

$Q_V = \Delta U$ 和 $Q_p = \Delta H$ 两式的意义在于：在特定的条件下将过

程函数 Q 转变为状态函数的改变量ΔU 和ΔH 来计算。

节流膨胀是恒焓过程，此过程中有节流膨胀系数

$$\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

因为 $\mathrm{d}p$ 总是负值，所以当 $\mu>0$ 时，$\mathrm{d}T$ 也为负值，表示通过节流而致冷。当 $\mu<0$ 时，节流引起致热。当 $\mu=0$ 时，节流前后气体温度不变。理想气体即有这种性质。

(3) 热容

热容以 C 表示。它被定义为系统温度升高 1K 所吸收的显热。显热即为系统在无相变化和化学变化时从环境吸收的热。1 摩尔物质的热容称为摩尔热容 C_{m}。二者的表达式分别为：

$$C=\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T} \quad 及 \quad C_{\mathrm{m}}=\frac{1}{n}\frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$$

平均热容 $\overline{C}$ 及 $\overline{C}_{\mathrm{m}}$ 是指温度从 T_1 到 T_2 范围内的热容，即

$$\overline{C}=\frac{Q}{T_2-T_1} \quad 及 \quad \overline{C}_{\mathrm{m}}=\frac{1}{n}\frac{Q}{T_2-T_1}$$

定容热容 C_V 或 $C_{V,\mathrm{m}}$ 是在恒容及非体积功为零的条件下的热容，即

$$C_V=\frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad 或 \quad C_{V,\mathrm{m}}=\frac{1}{n}\frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

定压热容 C_p 或 $C_{p,\mathrm{m}}$ 是在恒压及非体积功为零的条件下的热容，即

$$C_p=\frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad 或 \quad C_{p,\mathrm{m}}=\frac{1}{n}\frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{n}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

由定容热容和定压热容分别可得：

$$\Delta U=Q_V=\int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T=nC_{V,\mathrm{m}}(T_2-T_1)$$

此式的适用条件：对一般系统，单纯的 p、V、T 改变时，$C_{V,\mathrm{m}}=$ 常数的恒容过程。对理想气体，单纯的 p、V、T 改变时，$C_{V,\mathrm{m}}=$ 常

数的任何过程。

$$\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T = nC_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$

此式的适用条件：对一般系统，单纯的 p、V、T 改变时，$C_{p,\mathrm{m}}=$ 常数的恒压过程。对理想气体，单纯的 p、V、T 改变时，$C_{p,\mathrm{m}}=$ 常数的任何过程。

对理想气体，有 $C_p - C_V = nR$ 或 $C_{p,\mathrm{m}} - C_{V,\mathrm{m}} = R$。

对理想气体，在温度不十分高的情况下有以下近似公式：

对单原子分子，$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{3}{2}R$ 及 $C_{p,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$

对双原子分子，$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{5}{2}R$ 及 $C_{p,\mathrm{m}} = \frac{7}{2}R$

(4) 理想气体的可逆绝热过程

① 理想气体绝热过程功的计算公式为 $W = C_V(T_2 - T_1)$。此式无论绝热过程是否可逆均适用，也用于计算理想气体不可逆绝热过程的 T_2。

② 对理想气体的可逆绝热过程，在使用 $W = C_V(T_2 - T_1)$ 时其 T_2 必须用下述过程方程式求得：

$$TV^{\gamma-1} = 常数，\quad pV^{\gamma} = 常数，\quad Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = 常数$$

式中，$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}$ 称为绝热指数。上述过程方程式的适用条件为理想气体的可逆绝热过程且 C_p 为常数。

(5) 相变焓

在恒温恒压、$W'=0$ 的条件下，系统发生相变化时与外界交换的热量称为相变热。由于 $Q_p=\Delta H$，故相变热也称为相变焓。

已知物质在某温度时的相变焓 $\Delta H(T_1)$，可根据状态函数 H 的改变量 ΔH 与路径无关的基本性质，任设路径构成循环，计算其它温度下的相变焓 $\Delta H(T_2)$。此即状态函数法。状态函数法是计算相变热与化学反应热的基本方法。

3. 热化学

(1) 标准摩尔反应焓

对反应 $aA + bB \!=\!=\!= mM + rR$，其反应进度$\xi$ 被定义为：

$$\xi = [n_i(\xi) - n_i(0)]/\nu_i = \Delta n_i / \nu_i$$

式中，$n_i(0)$与 $n_i(\xi)$分别为系统中的某组分 i 在反应刚开始，即ξ=0 时与反应进行到ξ 时的物质的量。ξ=1 mol 时的反应称为摩尔反应。ν_i 为各组分在反应方程中的计量系数，且符号是对反应物取负号，对产物取正号。

为了热力学数据的通用性，规定固、液及气体物质的标准状态如下。

固体：温度为 T、压力为 100kPa 的纯固体。

液体：温度为 T、压力为 100kPa 的纯液体。

气体：温度为 T、压力为 100kPa 具有理想气体行为的纯气体。

在一任意的化学反应中，所有组分均处在温度为 T 的标准状态下，它发生了 1 摩尔反应的焓变称为标准摩尔反应焓。以 $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 表示。

(2) 恒压及恒容反应热

据 $Q_V = \Delta U$ 和 $Q_p = \Delta H$，可按照状态函数法设计热力学循环，从而可间接地推算出一些无法实现的化学反应的反应热。盖斯定律是状态函数法的必然结果。

恒压反应热 Q_p 与恒容反应热 Q_V 之间的关系为：

$$Q_p = Q_V + p\Delta V$$

当反应中有气体组分时，对恒定在 T 下的反应，有：

$$Q_p = Q_V + \Delta n_g RT \quad 或 \quad \Delta H = \Delta U + \Delta n_g RT$$

式中，Δn_g 为反应系统中气态产物与气态反应物物质的量之差。

(3) 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$

在温度为 T 的标准状态下，由稳定相态的单质生成 1 mol 某物质的反应焓，称为该物质在 T 时的标准摩尔生成焓。据此定义可知，所有处在标准状态下的稳定相态单质的标准摩尔生成焓均

为零。

由标准摩尔生成焓可计算标准摩尔反应焓：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\left(\sum_i \nu_j \Delta_f H_{m,i}^\ominus(T)\right)_{产物}-\left(\sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus(T)\right)_{反应物}$$

或

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\sum_i \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\ominus(T)$$

(4) 标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus(T)$

在温度为 T 的标准状态下，1 mol 某物质完全燃烧生成温度为 T 时指定产物的焓变称为该物质在温度 T 时的标准摩尔燃烧焓。据此定义，各指定产物及助燃物氧气的标准摩尔燃烧焓均为零。

由标准摩尔燃烧焓可计算标准摩尔反应焓：

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\left(\sum_i \nu_i \Delta_c H_{m,i}^\ominus(T)\right)_{反应物}-\left(\sum_i \nu_j \Delta_c H_{m,i}^\ominus(T)\right)_{产物}$$

或

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=-\sum_i \nu_i \Delta_c H_{m,i}^\ominus(T)$$

(5) 热效应与温度的关系

热效应与温度的关系可用基尔霍夫公式说明并计算：

$$\left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T}\right]_p=\Delta C_p$$

$$\Delta_r H(T_2)=\Delta_r H(T_1)+\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p \mathrm{d}T$$

$$\Delta_r H(T)=\Delta H_0+\int \Delta C_p \mathrm{d}T$$

上面三式分别为基氏公式的微分式，定积分式，不定积分式。式中，ΔC_p 为产物总热容与反应物总热容之差，即

$$\Delta C_p=\left(\sum_i \nu_i C_{p,m,i}\right)_{产物}-\left(\sum_i \nu_i C_{p,m,i}\right)_{反应物}$$

$\Delta_r H(T_1)$、$\Delta_r H(T_2)$ 和 $\Delta_r H(T)$ 分别为某化学反应过程在温度为 T_1、T_2 和 T 时的热效应，ΔH_0 为积分常数。当 $\Delta C_p=0$ 时，热效应不随 T 的变化而变化。

上面各式的适用条件是：在反应的温度范围内，参加反应的各物质的相态不改变。

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 一定温度、压力下，在容器中进行如下反应：

$$Zn(s) + 2HCl\,(aq) = ZnCl_2\,(aq) + H_2\,(g)$$

若按质量守恒定律，则反应系统为______系统；若将系统与环境的分界面设在容器中液体的表面上，则反应系统为______系统。

(2) 所谓状态是指系统所有性质的______。而平衡态则是指系统的状态______的情况。系统处于平衡态的三个条件分别是系统内必须达到______平衡、______平衡与______平衡。

(3) 现在热（Q）与功（W）的正负号是这样规定的：对热，若系统吸热则 Q 为______值；若系统放热则 Q 为______值；对功，若系统得功则 W 为______值，若系统做功则 W 为______值。

(4) 下列各公式的适用条件分别为：$U=f(T)$和 $H=f(T)$适用于______；$Q_V=\Delta U$适用于______；$Q_p=\Delta H$ 适用于______；$\Delta U=\int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$ 适用于______；$\Delta H=\int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$ 适用于______；$Q_p=Q_V+\Delta n_{\mathrm{g}}RT$ 适用于______；$pV^{\gamma}=$ 常数适用于______。

(5) 按标准摩尔生成焓与标准摩尔燃烧焓的定义，对 C(石墨)、CO(g)与 CO_2(g)之间，______的标准摩尔生成焓正好等于______的标准摩尔燃烧焓。标准摩尔生成焓为零的是______，因为它是______。标准摩尔燃烧焓为零的是______，因为它是______。

(6) 在节流膨胀过程中，在系统的各状态函数中，只有______的值不改变。理想气体经节流膨胀后，它的______不改变，即它的节流膨胀系数$\mu=$ ______。这是因为它的焓______。

(7) 化学反应热会随反应温度改变而改变的原因是______。基尔霍夫公式可直接使用的条件是___________。

(8) 我国对标准压力新的规定值为 $p^{\ominus}$=________。热力学规定了物质的标准态：对气体物质是________________；对液体和固体物质分别是______________________。

(9) 所谓饱和蒸气压是指在某温度时，液体或固体物质与其自身的蒸气____________，此时蒸气的压力称为该温度下此液体或固体的饱和蒸气压。它的大小与温度成________比。

(10) 利用非等温反应可以计算最高火焰温度或最高爆炸温度与压力。计算前者时反应需在___________条件下进行。计算后者时反应需在___________条件下进行。

解 (1) 封闭；敞开

(2) 综合表现；不随时间而改变；热；力；物质

(3) 正；负；正；负

(4) 理想气体的单纯状态改变；不做非体积功的恒容过程；不做非体积功的恒压过程；理想气体的单纯状态改变，对其它系统则需过程恒容；理想气体的单纯状态改变，对其它系统则需过程恒压；过程恒温且不做非体积功；理想气体的绝热可逆过程

(5) CO_2(g)；C(石墨)；C(石墨)；碳元素各晶型中最稳定的相态；CO_2(g)；碳元素完全氧化的最终产物

(6) 焓；温度；零；只是温度的函数

(7) 各产物的热容之和与各反应物的热容之和不相等；在所涉及的温度范围内各物质均无相变

(8) 100kPa；在标准压力 $p^{\ominus}$ 下表现出理想气体性质的纯气体状态；在 $p^{\ominus}$ 下的纯液体或纯固体状态

(9) 达相平衡时；正

(10) 恒压绝热；恒容绝热

[题 2]　选择题

(1) 下列叙述中不具状态函数特征的是(　　)。

A. 系统状态确定后，状态函数的值也确定

B. 系统变化时，状态函数的改变值只由系统的初终态决定

C. 经循环过程，状态函数的值不变

D. 状态函数均有加和性

(2) 下列叙述中，不具可逆过程特征的是(　　)。

A. 过程的每一步都接近平衡态，故进行得无限缓慢

B. 沿原途径反向进行时，每一小步系统与环境均能复原

C. 过程的初态与终态必定相同

D. 过程中，若做功则做最大功，若耗功则耗最小功

(3) 下列叙述中正确的是(　　)。

A. 物体温度越高，说明其内能越大

B. 物体温度越高，说明所含热量越多

C. 凡系统温度升高，就肯定是它吸收了热

D. 凡系统温度不变，说明它既不吸热也不放热

(4) 在下列关于焓的描述中，正确的是(　　)。

A. 因为$\Delta H = Q_p$，所以焓就是恒压热

B. 气体的焓只是温度的函数

C. 气体在节流膨胀中，它的焓不改变

D. 因为$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$，所以任何过程都有$\Delta H > 0$的结论

(5) 下列四种理想气体物质的量相等，若都以温度为 T_1 恒容加热到 T_2，则吸热量最少的气体是(　　)。

A. 氦气　　B. 氢气　　C. 二氧化碳　　D. 三氧化硫

(6) 下面关于标准摩尔生成焓的描述中，不正确的是(　　)。

A. 生成反应中的单质必须是稳定的相态单质

B. 稳态单质的标准摩尔生成焓被定为零

C. 生成反应的温度必须是 298.15K

D. 生成反应中各物质所达到的压力必须是 100kPa

(7) 在标准状态下，反应

$$C_2H_5OH(l) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(g)$$

的反应焓为$\Delta_r H_m^{\ominus}$，$\Delta C_p > 0$。下列说法中正确的是(　　)。

A. $\Delta_r H_m^{\ominus}$是$C_2H_5OH(1)$的标准摩尔燃烧焓

B. $\Delta_r H_m^{\ominus}<0$

C. $\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_r U_m^{\ominus}$

D. $\Delta_r H_m^{\ominus}$不随温度变化而变化

(8) 功的计算公式为 $W=nC_{V,\,m}(T_2-T_1)$，下列过程中不能用此式的是(　　)。

A. 理想气体的可逆绝热过程

B. 理想气体的绝热恒外压过程

C. 实际气体的绝热过程

D. 凝聚系统的绝热过程

(9) 将$H_2(g)$与$O_2(g)$以 2：1 的比例在绝热刚性密闭容器中完全反应，则该过程中应有(　　)。

A. $\Delta T=0$　　B. $\Delta p=0$　　C. $\Delta U=0$　　D. $\Delta H=0$

(10) 由焓的定义判断下列关系式中不正确者为(　　)。

A. $(\partial U/\partial V)_p=(\partial H/\partial V)_p-p$

B. $(\partial U/\partial V)_p=(\partial H/\partial T)_p(\partial T/\partial V)_p-p$

C. $(\partial U/\partial V)_p=C_p(\partial T/\partial V)_p-p$

D. $(\partial U/\partial V)_p=(\partial H/\partial V)_p-V$

解　(1) D。因强度性质无加和性。

(2) C。因只有循环过程才有初终态必然相同的情况，而可逆过程系统的初终态不一定相同。

(3) A。B 不对是因把热看成了系统的性质。C 不对，如放热反应，它不吸热，但温度也会升高。D 也不对，如物质的等温相变过程，系统温度不变但却要吸热或放热，通常人们把这类热叫潜热。

(4) C。因焓是状态函数，热是过程量，且ΔH为焓的增量而不是焓，所以 A 是错的。只有理想气体的焓才是温度的函数，

故 B 也不对。ΔH 与ΔU 有时为负值，即使为正值，在有气体参加的反应中，当$\Delta n_g<0$ 时，也会有$\Delta U>\Delta H$ 的情况，故 D 也不对。

(5) A。因在恒容过程中吸收的热量是 $Q_V = nC_{V,m}\Delta T$。此处四种气体的 n 与ΔT 相同，吸热量 Q_V 决定于 $C_{V,m}$。各气体的 $C_{V,m}$ 分别为：氧气$\frac{3}{2}R$；氢气$\frac{5}{2}R$；二氧化碳$\frac{7}{2}R$；三氧化碳大于$\frac{7}{2}R$。所以氢气吸热量最少。

(6) C。因标准摩尔生成焓的定义没指定温度的值，而 298.15K 是为热力学数据的使用方便而定的。

(7) B。因为是燃烧反应故而放热。由于 $H_2O(g)$不是指定产物，所以 A 不对。因$\Delta n_g>0$ 所以 C 不对。又因$\Delta C_p\neq0$，所以 D 不对。

(8) C。此过程少了一个恒容条件。

(9) C。由$\Delta U = Q + W$ 知，因绝热 $Q = 0$，又因恒容 $W = 0$。

(10) D

[题 3]　石英的热胀系数 $\alpha = 5.3\times10^{-5}\,m^3\cdot K^{-1}$，密度 $\rho = 2650kg\cdot m^{-3}$。计算在压力为 101.325kPa 下将 1kg 石英块由 20°C 加热至 400°C 时系统所做的功。

解　这是恒压变温过程。设石英的质量为 m，则

$$W = -p\Delta V = -p\alpha(T_2 - T_1)\frac{m}{\rho}$$

$$= \left[-101325\times5.3\times10^{-5}\times380\times\left(\frac{1}{2.65}\right)\times10^{-3}\right]J = -0.770J$$

[题 4]　有 2 mol H_2（视为理想气体），初始体积为 15 dm^3，在恒定温度 25°C 时，经下列过程膨胀到终态的体积为 50dm^3，计算各过程的 W、Q、ΔU、ΔH。(1) 自由膨胀；(2) 反抗恒定外压 100kPa 膨胀；(3) 可逆膨胀。

解　三过程均为理想气体的恒温过程。由理想气体的内能及焓只是温度的函数可知，三过程均有：

$$\Delta U=0,\quad \Delta H=0$$

(1) 自由膨胀：$W=0$，$Q=\Delta U-W=0$

(2) 恒外压膨胀：

$$W=-p_e\Delta V=\left[-100\times10^3\times(50-15)\times10^{-3}\right]\text{J}=-3500\text{ J}$$

$$Q=\Delta U-W=3500\text{ J}$$

(3) 可逆膨胀：

$$W=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=\left[-2\times8.314\times298.2\ \ln\frac{50}{15}\right]\text{J}=-5969\text{ J}$$

由以上情况可知三过程的可逆程度由(1)至(3)逐步增大，故做功的量也逐步增大。

[题 5] 已知在 1127K 时 $Na_2O(s)$的气化热为 9858kJ・mol^{-1}，计算在 1127K、101325Pa 下，1 mol $Na_2O(s)$升华过程的 Q、W、ΔU、ΔH。

解 此为恒温恒压的相变过程，功的计算如下：

$$W=-nRT=\left[-1\times8.314\times1127\right]\text{kJ}=-9.37\text{kJ}$$

$$Q=9858\text{kJ}$$

$$\Delta U=Q+W=9849\text{kJ}$$

因过程恒压且 $W'=0$，所以有：

$$\Delta H=Q_p=9858\text{kJ}$$

[题 6] 已知 1 mol $CaCO_3(s)$在 900°C、101325Pa 下分解为 $CaO(s)$与 $CO_2(g)$时吸热 178kJ。计算此过程的 Q、W、ΔU、ΔH。

解 此为恒温恒压下的化学反应：

$$CaCO_3(s)\longrightarrow CaO(s)+CO_2(g)$$

过程中未做非体积功，所以有：

$$\Delta H=Q_p=178\text{kJ}$$

$$W=-p\Delta V=-p(V_{产物}-V_{反应物})\approx pV(CO_2)$$

若将气体视为理想气体，则有

$$W=-pV(CO_2)=-nRT=\left[-1\times8.314\times1173\right]\text{J}$$
$$=-9.75\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 168.3\text{kJ}$$

[题 7] 某双原子分子理想气体从 1.5dm³、300kPa、300K 的初态经可逆绝热膨胀到 3dm³。计算：(1)终态的温度与压力。(2)该过程的 Q、W、ΔU 与ΔH。

解 (1) 过程如下：

$$\begin{matrix} T_1 = 300\text{K} & & T_2 = ? \\ p_1 = 300\text{kPa} & \xrightarrow{\text{可逆绝热}} & p_2 = ? \\ V_1 = 1.5\text{dm}^3 & & V_2 = 3\text{dm}^3 \end{matrix}$$

$$n = \frac{p_1V_1}{RT_1} = \left[\frac{300\times10^3\times1.5\times10^{-3}}{8.314\times300}\right]\text{mol} = 0.180\,\text{mol}$$

因是双原子分子理想气体，所以有：

$$C_{V,\text{m}} = \frac{5}{2}R;\quad C_{p,\text{m}} = \frac{7}{2}R;\quad \gamma = \frac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}} = 1.4$$

由过程方程式$TV^{\gamma-1}=$常数，得：

$$T_2 = T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left[300\times\left(\frac{1.5}{3}\right)^{1.4-1}\right]\text{K} = 227.4\text{K}$$

$$p_2 = \frac{p_1V_1}{T_1}\times\frac{T_2}{V_2} = \left[\frac{300\times10^3\times1.5\times10^{-3}\times227.4}{300\times3\times10^{-3}}\right]\text{Pa} = 113.7\text{kPa}$$

(2) 因过程绝热，所以 $Q=0$

$$\Delta U = nC_{V,\text{m}}(T_2-T_1) = \left[0.18\times\frac{5}{2}\times8.314(227.4-300)\right]\text{J} = -272\text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,\text{m}}(T_2-T_1) = \left[0.18\times\frac{7}{2}\times8.314(227.4-300)\right]\text{J} = -379\text{J}$$

$$W = \Delta U = -272\,\text{J}$$

[题 8] 有 10dm³ 单原子分子理想气体从 0°C、1013.25kPa 的初态经过(1)恒温可逆膨胀，(2)绝热可逆膨胀，(3)反抗恒定外压 $p_e = 101.325\text{kPa}$ 下的绝热膨胀，最后的压力为 101.325kPa。计算各过程中气体的最终体积，温度及过程的 Q、W、ΔU 与ΔH。

解　过程如下：

$$\begin{matrix} p_1 = 1013.25\text{kPa} & & p_2 = 101.325\text{kPa} \\ T_1 = 273.2\text{k} & \longrightarrow & T_2 = ? \\ V_1 = 10\text{dm}^3 & & V_2 = ? \end{matrix}$$

物质的量：　$n = \dfrac{p_1V_1}{RT_1} = \left[\dfrac{1013.25\times10^3\times10\times10^{-3}}{8.314\times273.2}\right]\text{mol} = 4.461\text{mol}$

(1)恒温可逆过程：

$$T_2 = T_1 = 273.2K$$

$$V_2 = \frac{p_1V_1}{p_2} = \left[\frac{1013.25\times10^3\times10\times10^{-3}}{101.325\times10^3}\right]\text{m}^3 = 100\text{dm}^3$$

又因是理想气体的恒温过程，所以有：

$$\Delta U_1 = 0,\quad \Delta H_1 = 0$$

$$W_1 = -nRT\ln\frac{p_1}{p_2} = \left[-4.46\times8.314\times273.2\ln\frac{1013.25\times10^3}{101.325\times10^3}\right]\text{J}$$

$$= -23.33\text{kJ}$$

$$Q_1 = -W_1 = 23.33\text{kJ}$$

(2) 理想气体的绝热可逆过程：

对单原子分子理想气体，有

$$C_{V,\text{m}} = \frac{3}{2}R,\quad C_{p,\text{m}} = \frac{5}{2}R;\quad \gamma = \frac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}} = \frac{5}{3}$$

由过程方程式 $pV^{\gamma} =$ 常数　得：

$$V_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}}\times V_1 = \left[\left(\frac{1013.25\times10^3}{101.325\times10^3}\right)^{\frac{3}{5}}\times10\times10^{-3}\right]\text{m}^3 = 39.81\text{dm}^3$$

$$T_2 = \frac{p_2V_2}{nR} = \left[\frac{101.325\times10^3\times39.81\times10^{-3}}{4.461\times8.314}\right]\text{K} = 108.8\text{K}$$

$$Q_2 = 0,\qquad \Delta U_2 = W_2$$

$$\Delta U_2 = nC_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = \left[4.46 \times \frac{3}{2} \times 8.314(108.8 - 273.2)\right]\mathrm{J}$$

$$= -9.146\mathrm{kJ}$$

$$W_2 = -9.146\mathrm{kJ}$$

$$\Delta H_2 = nC_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = \left[4.461 \times \frac{5}{2} \times 8.314(108.8 - 273.2)\right]\mathrm{J}$$

$$= -15.24\mathrm{kJ}$$

(3) 此为恒外压又绝热的不可逆过程。先求 T_2。因过程绝热，所以

$$W_3 = nC_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1)$$

又因过程恒外压，所以

$$W_3 = -p_e(V_2 - V_1) = -p_2\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

以上两式从两个角度计算该过程所做的功，应该相等，即

$$nC_{V,\mathrm{m}}(T_1 - T_2) = p_2\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right)$$

消去 n 并代入 $C_{V,\mathrm{m}} = \frac{3}{2}R$ ，有：

$$\frac{3}{2}R(T_1 - T_2) = p_2\left(\frac{RT_2}{p_2} - \frac{RT_1}{p_1}\right)$$

代入已知数据后解得：

$$T_2 = 174.8\mathrm{K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2}\left[\frac{4.461 \times 8.314 \times 174.8}{101325}\right]\mathrm{m}^3 = 63.98\mathrm{dm}^3$$

$$\Delta U_3 = nC_{V,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = \left[4.461 \times \frac{3}{2} \times 8.314(174.8 - 273.2)\right]\mathrm{J}$$

$$= -5.474\mathrm{kJ}$$

$$\Delta H_3 = nC_{p,\mathrm{m}}(T_2 - T_1) = \left[4.461 \times \frac{5}{2} \times 8.314(174.8 - 273.2)\right]\mathrm{J}$$

$$= -9.124\mathrm{kJ}$$

$$Q_3 = 0$$

$$W_3 = \Delta U = -5.474\text{kJ}$$

从以上计算结果可看出：过程(1)与(2)虽都是可逆的，但过程(2)为绝热的，系统所做的功完全是消耗内能。而过程(1)在进行时为保持恒温，从环境吸收了热量，故$|W_1|>|W_2|$，而过程(2)的终态温度低于过程(1)的终态温度。对过程(2)与(3)，虽都是绝热的，但因过程(3)是不可逆的，故做功$|W_3|<|W_2|$，又因两者都是消耗内能而做功，故做功多的系统温度就降得更多，因而过程(2)的终态温度低于过程(3)的终态温度。

[题 9]　在 25°C 和 100kPa 下，将 15g 的萘置于氧弹量热计中，充以足够的氧气，完全燃烧后，放热 602.6kJ，求萘在 25°C 时的标准摩尔燃烧焓$\Delta_c H_m^\ominus$。

解　萘的燃烧反应为：

$$C_{10}H_8(s) + 12O_2(g) \longrightarrow 10CO_2(g) + 4H_2O\ (l)$$

萘的摩尔质量　　$M = 128.17\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

物质的量　　$n = \dfrac{15}{128.17}\text{mol} = 0.117\text{mol}$

因在氧弹量热计中的反应为恒容反应，故恒容燃烧焓按如下方法计算：

$$\Delta_c U_m^\ominus = \frac{Q_V}{n} = \frac{-602.6}{0.117}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -5150\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_c H_m^\ominus &= \Delta_c U_m^\ominus + \Delta n_g RT \\ &= [-5150 + (-2) \times 8.314 \times 298.2 \times 10^{-3}]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -5155\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

[题 10]　计算在 25°C 与 100kPa 下，由方解石($CaCO_3$)与石英(β-SiO_2)生成硅酸三钙($3CaO \cdot SiO_2$ 简写为 C_3S)的标准摩尔反应焓$\Delta_r H_m^\ominus$，已知各物的标准摩尔生成焓如下：

物质	$CaCO_3(s)$	β-$SiO_2(s)$	$C_3S(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus\ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	−1260.8	−910.9	−2879	−393.5

解 题求反应为：

$$3CaCO_3(s)+\beta\text{-}SiO_2(s)\longrightarrow 3CaO\cdot SiO_2(s)+3CO_2(g)$$

有：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \{[-2879+3\times393.5]-[3\times(-1206.8)+(-910.9)]\}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &=471.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

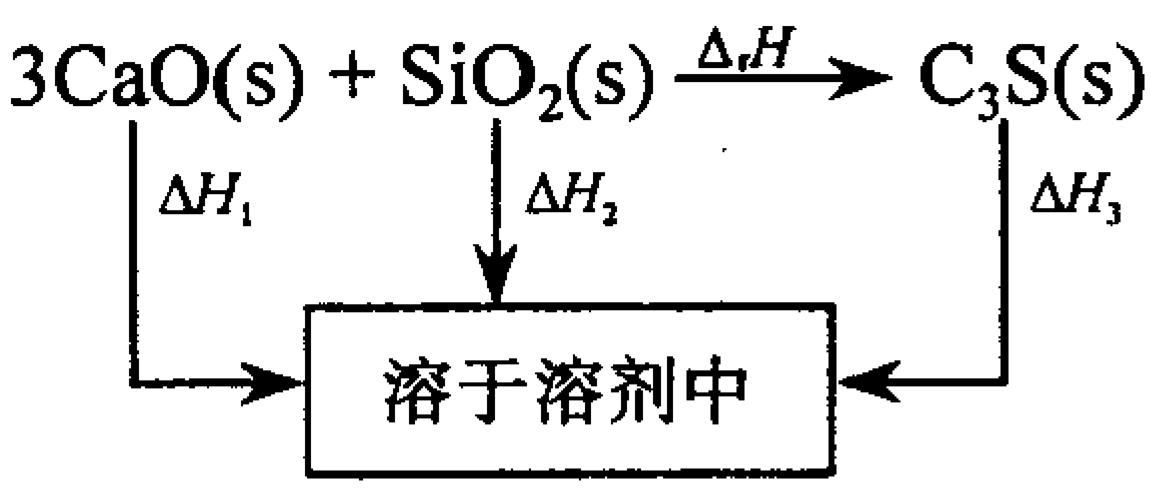
[题 11] 已知下列物质在 25°C、100kPa 时的溶解焓 $\Delta_{sol}H_m^\ominus$：

物质	CaO(s)	$SiO_2(s)$	$C_3S(s)$
$\Delta_{sol}H_m^\ominus$ (kJ·mol^{-1})	−196.86	−134.89	−604.92

(1) 计算由 CaO(s)与 $SiO_2(s)$在 25°C、100kPa 时生成 $C_3S(s)$的热效应。

(2) 若已知β-2CaO·SiO_2(β硅酸二钙，简写成β-C_2S)在 25°C、100kPa 时由氧化物生成它的热效应为−123.22kJ· mol^{-1}，即：$2CaO(s)+SiO_2(s)\longrightarrow\beta\text{-}C_2S(s)$的反应焓为$\Delta_r H_m^\ominus=-123.22\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。计算在此条件下由$\beta$-$C_2S(s)$与 CaO(s)合成 $C_3S(s)$的热效应。

解 (1) 可设计以下热化学循环。并假设下列反应方程式两端的物质溶于溶剂后的状态相同。



由上循环可得：

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= \Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_3=3\Delta_{sol}H_m^\ominus(CaO)\\ &\quad+\Delta_{sol}H_m^\ominus(SiO_2)-\Delta_{sol}H_m^\ominus(C_3S)\\ &=[3\times(-196.86)+(-134.89)-(-604.92)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &=-120.55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

此计算结果可以认为是将氧化物的生成焓定为零时，由氧化物生成 $C_3S(s)$的生成焓。即：$\Delta_f H_m^\ominus(C_3S,s)=-120.55\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) 当把氧化物的生成焓定为零时，由题可知，会有$\Delta_f H_m^\ominus$

$(\beta\text{-}C_2S, s)= -123.22\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。所以在由$\beta\text{-}C_2S(s) + CaO(s) \xrightarrow{\Delta_r H}$ $C_3S(s)$时，可知此时$\Delta_f H_m^\ominus(CaO,s) = 0$，因此有：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(C_3S,s) - \Delta_f H_m^\ominus(\beta\text{-}C_2S,s) - \Delta_f H_m^\ominus(CaO,s)$$

$$= [-120.55-(-123.22)-0]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=2.67\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题 12] 已知 25°C、100kPa 时α-石英与β-石英的标准摩尔生成焓分别为–911.44 kJ·mol^{-1}及–910.86kJ·mol^{-1}，它们的 $C_{p,m}$ 与 T 的关系分别为：

$$C_{p,m}(\alpha) = (43.89 + 38.79\times10^{-3}T - 9.67\times10^5T^{-2})\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\beta) = (58.91 + 10.04\times10^{-3}T)\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

计算在 848K、100kPa 时，由α-石英转变成β-石英的晶型转变焓。

解 对于 α-石英$\longrightarrow\beta$-石英

可先求出 298K 时的晶型转变焓ΔH(298K)：

$$\Delta H(298K) = \Delta_f H_m^\ominus(\beta) - \Delta_f H_m^\ominus(\alpha)$$

$$=[(-910.86)-(-911.44)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=580\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

再由基尔霍夫公式求 848K 时的晶型转变焓ΔH(848K)：

$$\Delta a = 15.02,\quad \Delta b = -28.75\times10^{-3},\quad \Delta c' = 9.67\times10^5$$

$$\Delta H(848\text{K}) = \Delta H(298\text{K}) + \int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p\text{d}T$$

$$= 580 + \int_{298}^{848}(15.02 - 28.75\times10^{-3}T + 9.67\times10^5T^{-2})\text{d}T$$

$$=\left[580 + 15.02(848-298) - \frac{1}{2}\times28.75\times10^{-3}(848^2-298^2)\right.$$

$$\left.-9.67\times10^5\left(\frac{1}{848}-\frac{1}{298}\right)\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 1885\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题 13] 已知 25°C、100kPa 时的下列数据，求 850°C、100kPa 时 $CaCO_3(s)$分解反应的热效应。

物质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$ (kJ·mol^{-1})	$C_{p,m}=a+bT+c'T^{-2}$		
		a	$b\times10^3$	$c'\times10^{-5}$
$CaCO_3(s)$	−1206.8	104.52	21.92	−25.94
$CaO(s)$	−635.09	49.62	4.52	−6.95
$CO_2(g)$	−393.51	44.14	9.04	−8.54

解 分解反应为:

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

此题用基尔霍夫公式计算。先求$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K})$:

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = [(-635.09)+(-393.51)-(-1206.8)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 178.2\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta a = -10.76,\quad \Delta b = -8.36\times10^{-3},\quad \Delta c' = 10.45\times10^{5}$$

取 $T=298$K,定出积分常数ΔH_0:

$$\Delta H_0 = \Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) - \Delta a T - \frac{1}{2}\Delta b T^2 + \Delta c' \frac{1}{T}$$

$$= [178.2\times10^3 + 10.76\times298 + \frac{1}{2}\times8.36\times10^{-3}(298)^2$$

$$+10.45\times10^5\times\frac{1}{298}]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=185284\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(1123\,\text{K}) = \Delta H_0 + \int(\Delta a + \Delta T + \Delta c' T^{-2})\,\text{d}T$$

$$=\Big[185284 - 10.76\times1123 - \frac{1}{2}\times8.36\times10^{-3}(1123)^2$$

$$-10.45\times10^5\times\frac{1}{1123}\Big]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

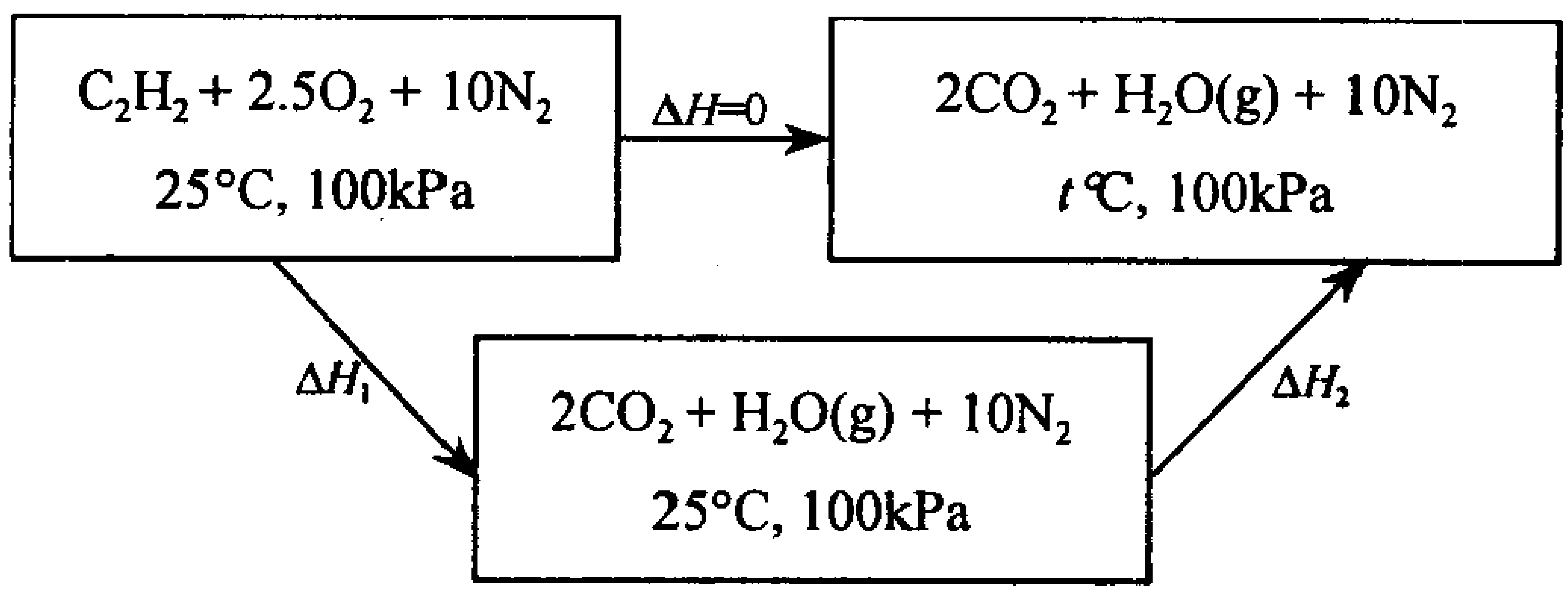
$$=167\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题 14] 在工业上用乙炔火焰切割金属,请计算乙炔与压缩空气混合燃烧时的火焰最高温度。设环境温度为 25°C,压力为 100kPa。空气中的氮氧比为 4:1。已知 25°C 时的数据如下:

物质	$\Delta_f H_m^{\ominus}$ (kJ·mol^{-1})	$\bar{C}_{p,m}$ (J·mol^{-1}·K^{-1})
$CO_2(g)$	−393.51	37.1

$H_2O(g)$	−241.82	33.58
$C_2H_2(g)$	226.7	43.93
$N_2(g)$	0	29.12

解 设取 1 mol 乙炔为计算基准，所用氧气的量正好为理论用量，则热化学循环如下：



由以上循环可知：

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0, \quad 即 \quad \Delta H_2 = -\Delta H_1$$

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) \\ &= [2\times(-393.51)+(-241.82)-226.7]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -1255.54\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_2 &= \int_{298}^{T}\left[2\overline{C}_{p,\text{m}}(CO_2)+\overline{C}_{p,\text{m}}(H_2O)+10\overline{C}_{p,\text{m}}(N_2)\right]\text{d}T \\ &= \int_{298}^{T}(2\times 37.1+33.58+10\times 29.12)\text{d}T \\ &= 398.98(T-298.2) = 398.98T - 118976\end{aligned}$$

即

$$398.98\,T - 118976 = 1255540$$

$$T = 3445\text{K} = 3172°\text{C}$$

[题 15] 证明：(1) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - p\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

(2) $\left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

(3) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_p = C_p\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_p - p$

证　(1) 由 $U=H-pV$，得

$$dU=dH-pdV-Vdp$$

在恒压下以 dT 除上式得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=C_p-p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

(2) 由 $H=U+pV$ 得：

$$dH=dU+pdV+Vdp$$

在恒容下以 dT 除上式得：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=C_V+V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(3) 由 $U=H-pV$，得：

$$dU=dH-pdV-Vdp$$

在恒压下以 dV 除上式得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p-p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p=C_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p-p$$

[题 16]　证明：(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$

(2) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V=C_p+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

(3) $C_p-C_V=\left[V-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

证　(1) 设 $U=f(T、V)$，微分得：

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

在恒容下以 dp 除上式得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V=C_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

(2) 设 $H=f(T、p)$，微分得：

$$\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

在恒容下以 dT 除上式得：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=C_p+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(3) $C_p-C_V=C_p-\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_p-\left[\frac{\partial(H-pV)}{\partial T}\right]_V$

$$=C_p-\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

将题(2)中的结论代入上式有：

$$C_p-C_V=C_p-\left[C_p+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]+V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$=\left[V-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

[题 17] 对理想气体，证明：

$$(1)\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=0\text{；}\qquad (2)\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=0$$

证 (1) 对理想气体，它的内能仅只是温度的函数，即 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$，因此有：

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V=0$$

(2) 对理想气体，它的焓也只是温度的函数，即 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=0$，因此有：

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T=\left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p=0$$

习 题 精 粹

1. 一定量气体在 30.40×10^5Pa 的恒定外压作用下，体积缩小 $1.2dm^3$，计算气体与环境交换的功。

2. 证明 1mol 理想气体于恒压条件下升温 1K 时，气体与环境交换的功等于气体常数 R。

3. 计算下列四个过程中 1 mol 理想气体的膨胀功。已知气体初态的体积为 $25dm^3$，终态体积为 $100dm^3$。初终态的温度均为 100°C。(1)可逆恒温膨胀；(2)向真空膨胀；(3)在外压恒定为气体终态压力下膨胀；(4)开始膨胀时，在外压恒定为体积等于 $50dm^3$ 时气体的平衡压力下膨胀，当膨胀到体积为 $50dm^3$ 后（此时温度仍为 100°C），再在外压减到体积等于 $100dm^3$ 时，气体的平衡压力下膨胀。比较这四种过程的功值，比较结果说明什么？[提示：第(4)问应分步计算。]

4. 使一封闭系统由某一指定的初态变到某一指定的终态。(1)以下各量是否已完全确定：Q、W、$Q+W$、ΔU。(2) 若在绝热的条件下使系统由一指定初态变到一指定终态，在(1)中的各量是否已完全确定？为什么？

5. 有 1 mol 理想气体在 202.65kPa、$10dm^3$ 时恒容升温，使压力升至初压的 10 倍，再恒压压缩到体积为 $1 dm^3$。求整个过程的 Q、W、ΔU 与ΔH。

6. 已知 CO_2(g)的恒压热容 $C_{p,m} = 26.75 + 42.258\times10^{-3}T - 14.25\times10^{-6}T^2$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)。计算 100kg 的 CO_2(g)在恒定压力为 101.325kPa 下从 27°C 升温到 527°C 时的ΔH。

7. 已知在 327°C 和 100kPa 下，1 mol 二水石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$(s)分解成 $CaSO_4$(s)与水蒸气时，吸热 98.91kJ。计算此过程的 Q、W、ΔU、ΔH。

8. 在 0°C、101.325kPa 下，有 $11.2dm^3$ 的双原子分子理想气体，连续经下列变化：(i) 首先恒压升温到 273°C；(ii) 再恒温压

缩到体积回复为 11.2dm^3。(iii) 最后再恒容降温到 0°C。(1)计算每个过程的 Q、W、ΔU 与ΔH；(2)计算整个过程的 Q、W、ΔU 与ΔH。

9. 乙烯制冷压缩机的进口条件为−101°C、1.196×10^5Pa，出口压力为 19.25×10^5Pa。(1) 等温可逆压缩；(2) 绝热可逆压缩（γ 取 1.3）。计算以上两过程每压缩 1kg 乙烯所消耗的功。

10. 甲烷气体的绝热指数 γ =1.31，室温下视为理想气体，经绝热可逆膨胀后甲烷气体由 10^5Pa、3dm^3、373K 降压至 10^4Pa。求：(1)最后气体的体积与温度；(2) 气体所做的最大功；(3) 过程的ΔU 与ΔH。已知甲烷的 $C_{p,m}=35.79\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

11. 已知聚合反应 $2C_3H_6(g) \longrightarrow C_6H_{12}(g)$（1-己烯）的 $\Delta_r H(298\text{K}) = -82.5\text{kJ}$。求该反应的$\Delta_r U(298\text{K})$?

12. 已知气态苯和液态苯在 298K 的摩尔生成焓分别为 82.93 和 49.03kJ·mol^{-1}。求 298K 时苯的摩尔气化焓。

13. 分别用生成焓与燃烧焓数据计算反应：丙烯+氢气⟶丙烷，在 298K 时的反应焓。

14. 已知 25°C 时乙苯(l)的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -18.60$ kJ·mol^{-1}，苯乙烯(l)的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus = -4332.8$kJ·$mol^{-1}$。计算 25°C、100kPa 时乙苯脱氢反应：

$$C_6H_5-C_2H_5(l) \longrightarrow C_6H_5-C_2H_3(l) + H_2(g)$$

的反应焓。[提示：先根据苯乙烯的生成反应，利用燃烧焓求出它的生成焓。而 $H_2(g)$与 C(石墨)的燃烧焓就是 $H_2O(l)$与 $CO_2(g)$ 的生成焓。]

15. 在 25°C、100kPa 时，反应 $B_2H_6(g) + 3O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3H_2O(g)$ 放热 2020kJ，而在同样条件下将 B(s)燃烧成 $B_2O_3(s)$则放热 1264kJ。请计算 $B_2H_6(g)$的标准摩尔生成焓。[提示：先用 B(s)的燃烧反应求出 $B_2O_3(s)$的生成焓，再用 $B_2H_6(g)$的燃烧反应求之。]

16. 计算反应 $CH_3COOH(g) \longrightarrow CH_4(g)+CO_2(g)$在 727°C 时

的反应焓。已知该反应在 25°C 时的反应焓为–36.12kJ。而 $CH_3COOH(g)$、$CH_4(g)$与 $CO_2(g)$的平均恒压热容分别为 52.3、 37.7 与 31.4J・mol^{-1}・K^{-1}。

17. 已知25°C、100kPa 时反应:

① $C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O\,(g)$ $\quad \Delta H = -1390kJ$

② $C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O\,(g)$ $\quad \Delta H = -1545kJ$

③ $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O\,(g)$ $\quad \Delta H = -241.8kJ$

计算乙烷脱氢反应在此条件下的反应焓。

18. 根据下列 25°C、100kPa 下的各反应焓,计算乙烯在此条件下的生成焓与燃烧焓。

① $C_2H_6(g) + H_2O(g) \longrightarrow C_2H_6\,(g)$ $\quad \Delta H = -136.8kJ$

② $C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O\,(l)$ $\quad \Delta H = -1556kJ$

③ C(石墨) $+O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$ $\quad \Delta H = -394kJ$

④ $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O\,(l)$ $\quad \Delta H = -286kJ$

19. 估计 CO 在空气中完全燃烧时其火焰的最高温度。设 CO 和空气的初始温度均为 300K。已知空气中氮氧比为 4 : 1,以下反应在 300K 时的反应焓为–283kJ:

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) + 2N_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2N_2(g)$$

又知 CO_2 与 N_2 的 C_p 与 T 的关系为:

$$C_{p,m}(CO_2) = (29.3 + 29\times10^{-3}T)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$C_{p,m}(N_2) = (27.2 + 4\times10^{-3}T)\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

20. 已知: $C_V \ln\frac{T_2}{T_1} = -R\ln\frac{V_2}{V_1}$ 及 $C_p - C_V = R$,求证:

$$C_p \ln\frac{T_2}{T_1} = R\ln\frac{p_2}{p_1}$$

习题精粹解答

1. 因是恒外压过程，故

$$W=-p_e\Delta V=3.65\text{kJ}$$

2. 因是理想气体的恒压过程，故

$$W=-p\Delta V=-p(V_2-V_1)=-p\left(\frac{nRT_2}{p}-\frac{nRT_1}{p}\right)=-R$$

3. 此四个过程均为理想气体的恒温过程。

(1) 因过程可逆，故 $W_1=-nRT\ln\dfrac{V_2}{V_1}=-4299\text{J}$

(2) $p_e=0$；$W_2=-\int p_e\text{d}V=0$

(3) $p_e=p_2=\dfrac{nRT_2}{V_2}$；$W_3=-P_e\Delta V=-2326\text{J}$

(4) 整个过程又分如下两步进行：

$$\begin{matrix} T_1=100°\text{C} & & T'=100°\text{C} & & T_2=100°\text{C} \\ V_1=25\text{dm}^3 & \xrightarrow[\text{(i)}']{p'=\frac{nRT}{V'}} & V'=50\text{dm}^3 & \xrightarrow[\text{(ii)}]{p_2=\frac{nRT_2}{V_2}} & V_2=100\text{dm}^3 \\ p_1=\dfrac{nRT_1}{V_1} & & p' & & p_2 \end{matrix}$$

$$W_4=-[p'(V'-V_1)+p_2(V_2-V')]=-3001\text{J}$$

4. (1) $Q+W$ 与 ΔU 完全确定，因 $\Delta U=Q+W$

(2) Q、W、$Q+W$ 及 ΔU 均确定，因 $Q=0$，$\Delta U=W$

5. 过程可表示如下：

$$\begin{matrix} p_1=202650\text{Pa} & & p'=10p_1 & & p_2=p'=10p_1 \\ V_1=10\text{dm}^3 & \xrightarrow[\text{(i)}]{\text{恒容}} & V'=V_1 & \xrightarrow[\text{(ii)}]{\text{恒压}} & V_2=1\text{dm}^3 \\ T_1=? & & T'=? & & T_2=? \end{matrix}$$

由 $p_1V_1=p_2V_2$，可得 $T_1=T_2$，故对理想气体，

$$\Delta U=0,\qquad \Delta H=0$$

$$W=W_1+W_2=0+W_2=-p_2(V_2-V')=-18.24\text{kJ}$$

$$Q = -W = 18.24\text{kJ}$$

6. 取 $M(CO_2)$=44g・mol^{-1}，则 $n = \dfrac{100\times 10^3}{44}\text{mol}$

$$\Delta H = \int_{300}^{800} nC_{p,\text{m}}\text{d}T = 5.157\times 10^4\text{kJ}$$

7. 反应为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2H_2O(g)$

因过程为恒压且无非体积功，故有：

$$Q = \Delta H = 98.91\text{kJ}$$

$$W = -p\Delta V = -p(V_{产物} - V_{反应物}) = -pV(CO_2) = -2RT = -9.98\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 88.93\text{kJ}$$

8. (1) 过程(i)为恒压变温

$$\Delta H_1 = nC_{p,\text{m}}\Delta T = 4013\text{J}$$

$$\Delta U_1 = nC_{V,\text{m}}\Delta T = n\left(C_{p,\text{m}} - R\right)\Delta T = 2878\text{J}$$

$$Q_1 = \Delta H_1 = 4013\text{J}$$

$$W_1 = \Delta U_1 - Q_1 = -1135\text{J}$$

过程(ii)为恒温压缩

$$\Delta U = 0,\quad \Delta H = 0,\quad V_2 = \frac{nRT_2}{p_1}$$

$$W_2 = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -1575\ \text{J}$$

$$Q = -W_2 = 1575\ \text{J}$$

过程(iii)为恒容降温

$$W_3 = 0,\quad \Delta U_3 = nC_{V,\text{m}}\Delta T = -28785\text{J}$$

$$\Delta H_3 = nC_{p,\text{m}}\Delta T = -4013\text{J}$$

$$Q_3 = \Delta U_3 = -2878\ \text{J}$$

(2) $\Delta U = 0$，$\Delta H = 0$，$Q = 2710\ \text{J}$，$W = -2710\text{J}$

9. (1) $W_1 = -nRT\ln\dfrac{p_1}{p_2} = 142\text{kJ}$

(2) 由 $T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 326.6\text{K}$ ， $\frac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}} = 1.3$ 及 $C_{p,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = \text{R}$，

得： $C_{V,\text{m}} = 27.7\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$ $\quad W = -nC_{V,\text{m}}(T_2 - T_1) = 152.4\text{kJ}$

10. (1) $n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = 0.097\text{mol}$

$$T_2 = T_1\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 216.3\text{K}$$

$$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = 0.0174\text{m}^3$$

(2) $W = -nC_{V,\text{m}}\Delta T = -n(C_{p,\text{m}} - R)\Delta T = -418\,\text{J}$

(3) $\Delta U = W = -422\ \text{J}$ ， $\Delta H = nC_{p,\text{m}}\Delta T = -544\ \text{J}$

11. 此反应的 $\Delta n_{\text{g}} = -1$。

$$\Delta_{\text{r}}U(298\text{K}) = \Delta_{\text{r}}H(298\text{K}) - \Delta n_g RT = -80.02\text{kJ}$$

12. 过程是 $C_6H_6(\text{l}) \longrightarrow C_6H_6(\text{g})$

$$\Delta H_{气化} = \Delta_{\text{f}}H(\text{g}) - \Delta_{\text{f}}H(\text{l}) = 33.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

13. 对反应：丙烯 + 氢气 $\longrightarrow$ 丙烷

列出它们在 298K 时的摩尔生成焓与摩尔燃烧焓如下：

	氢气	丙烯	丙烷
$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ (kJ · mol^{-1})	0	20.4	−103.8
$\Delta_{\text{c}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ (kJ · mol^{-1})	−285.83	−2058.5	−2200

由生成焓计算，得：

$$\Delta_{\text{r}}H(298\text{K}) = [(-103.8) - 20.4]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -124.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由燃烧焓计算，$H_2O(\text{l})$的生成焓即为 $H_2(\text{g})$的燃烧焓

$$\Delta_{\text{r}}H(298\text{K}) = \{[(-285.83) + (-2058.5)] - (-2220)\}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -124.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

14. 由生成反应

$$8C(石墨)+4H_2(g) \longrightarrow C_6H_5—CH=CH_2(l)$$

从燃烧焓可得苯乙烯的生成焓：

$$\begin{aligned}&\Delta_f H_m^\ominus(苯乙烯)\\&=[8\times(-393.51)+4\times(-285.83)-(-4332.8)]kJ \cdot mol^{-1}\\&=41.4kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

对所求反应，用生成焓来求：

$$\Delta_r H_m^\ominus=[41.4-(-18.60)]kJ \cdot mol^{-1}=60kJ \cdot mol^{-1}$$

15. 由反应 $2B(s)+\frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s)$

可得 $B_2O_3(s)$的生成焓：$\Delta_f H_m^\ominus(B_2O_3)=-1264kJ \cdot mol^{-1}$

题给反应的反应焓可用生成焓来计算，即

$$\Delta_r H_m^\ominus=\Delta_f H_m^\ominus(B_2O_3)+3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)-\Delta_f H_m^\ominus(B_2H_6)$$

所以 $\Delta_f H_m^\ominus(B_2H_6)=\Delta_f H_m^\ominus(B_2O_3)+3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)-\Delta_r H_m^\ominus$

$$=30.54kJ \cdot mol^{-1}$$

16. 用基尔霍夫方程直接计算：

$$\Delta_r H(1000K)=\Delta_r H(298K)+\Delta C_p \Delta T=-24.33\ kJ$$

17. 由组合题给的反应： ② – ① – ③ 可得：

$$C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g)+H_2(g)$$

所以 $\Delta H=\Delta H_2-\Delta H_1-\Delta H_3=86.8\ kJ$

18 求生成焓时，用题给反应进行如下组合 [2×③ +3×④]–[① + ②]，可得生成反应 $2C(石墨)+2H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$

故 $\Delta_f H=(2\times\Delta H_3+3\times\Delta H_4)-(\Delta H_1+\Delta H_2)=46.8kJ \cdot mol^{-1}$

求燃烧焓时将进行如下组合：①+②–④，可得燃烧反应：

$$C_2H_4+3O_2 \longrightarrow 2CO_2+2H_2O(l)$$

故 $\Delta_c H=\Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_4=-1406.8kJ \cdot mol^{-1}$

19. 请参考本章例题 20。

20. 略

第三章　热力学第二定律

知识要点

1. 自发过程

不需外力帮助就能进行的过程称为自发过程。相反只有在外力的帮助下才能进行的过程称为反自发过程。自发过程的显著特点就是它具有热力学的不可逆性。如气流、水流、电流等总是分别从高气压、高水位、高电位自动流向低气压、低水位与低电位。从不会自动倒流，要使之倒流，必须有外力的帮助，即环境必须消耗功。也就是说当系统复原时，环境无法复原。

2. 卡诺定理

所有工作在两个一定温度热源之间的热机，以可逆热机的效率最大。这就是卡诺定理。若两热源温度分别为 T_1 与 T_2，与两热源交换的热量分别为 Q_1 与 Q_2，做功为 W，热机效率 η，则此定理的数学表达式为：

$$\eta=\frac{-W}{Q_1}=\frac{Q_1+Q_2}{Q_1}\leqslant\frac{T_1-T_2}{T_1}$$

式中，等号表示可逆热机；不等号表示不可逆热机。

3. 熵

(1) 定义：在用卡诺循环推导熵函数时，定义：

$$\mathrm{d}S=\frac{\delta Q_\mathrm{r}}{T}$$

或
$$\Delta S=S_2-S_1=\int_1^2\frac{\delta Q_\mathrm{r}}{T}$$

式中，S_1 与 S_2 分别为系统在状态 1 与 2 时的熵值；Q_r 为系统从

状态 1 到状态 2 的过程中与环境交换的可逆热。由推导可知：熵是系统的状态函数；它的单位是 $J \cdot K^{-1}$。熵是系统的广延性质。

(2) 克劳修斯不等式：

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geqslant \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

上式的含义是：在同一初终态间进行的可逆过程或过程已达平衡态时的热温商之和正好等于两状态间系统的熵的差值。而在同一初终态间进行的不可逆或自发过程时的热温商之和小于两状态间系统的熵差。

(3) 熵判据与熵增原理

在隔离系统中所进行的自发过程总是向着系统熵值增大的方向进行。当达到热力学平衡态时，系统的熵值增到最大。这就是熵增原理。

通常没有完全隔离热交换的可能，因而在采用熵增原理作为过程进行的方向与限度判别的依据时，总是把系统与环境一起总起来看成是大的隔离系统，即：

$$\Delta S_{\text{隔}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} \geqslant 0 \quad \begin{matrix} \text{自发(不可逆)} \\ \text{平衡(可逆)} \end{matrix}$$

式中，不等号表示过程是自发进行或是不可逆的；等号表示系统达到了热力学平衡态或是过程为可逆的。此式通常看成是热力学第二定律的数学表达式，也就是熵判据所依赖的公式。

(4) 熵的统计意义与热力学第三定律

熵是系统内部混乱程度的量度。混乱度大，则熵值就大，熵值大则系统内各种微观状态也就多，这就是熵的统计意义。例如，纯物质在固态时，内部分子的排列是有序的，熵值就小。当加热时，分子运动加快，各种运动振幅加大，熵值也随之增加。当由固态变为液态时，分子运动的无序程度增大，从微观上看各种微观状态也增多，熵值也增大。再继续加热，当物质变成气态时，其分子运动的混乱程度进一步增加，也就是微观状态数进一步增

加，熵值也再增大。由此可知，对任何物质而言，它气态时的熵值最大，液态次之，固态时熵值最小。而对某物质的同一聚集状态而言，温度高者，熵值大。对一定量的气体而言，在低压时熵值大，高压时熵值小。综上可知熵值大小的顺序为：$S_{低压}>S_{高压}$；$S_{高温}>S_{低温}$；$S_{气}>S_{液}>S_{固}$。

由以上的叙述可得出结论，即熵值最小者为："纯物质完美晶体的熵值为零。"所谓完美晶体即排列方式从微观上看只有一种形式的晶体。以上引号中的叙述就是热力学第三定律的内容。它的数学表达式可写成：

$$S\,(0\text{K},完美晶体)=0$$

以第三定律为基础所计算出的某物质在温度 T 时的熵值，就称它为温度 T 时的规定熵 $S(T)$，即

$$\Delta S=S\,(T)-S\,(0\text{K})=S\,(T)$$

物质处在标准态下的规定熵又称为标准熵，记为 $S^{\ominus}(T)$ 。它的计算公式为：

$$S^{\ominus}(T)=S^{\ominus}(0\text{K})+\int_0^T C_p\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

因 $S^{\ominus}(0\text{K})=0$ ，所以有

$$S^{\ominus}(T)=\int_0^T C_p\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

此式适用条件为 0~T K 之间物质无相变化。

当已知 T_1 时的标准熵 $S^{\ominus}(T_1)$ ，求算 T_2 时的标准熵 $S^{\ominus}(T_2)$ 时，可用下式：

$$S^{\ominus}(T_2)=S^{\ominus}(T_1)+\int_{T_1}^{T_2} C_p\frac{\mathrm{d}T}{T}=S^{\ominus}(T_1)+C_p\ln\frac{T_2}{T_1}$$

上式后段当 C_p=常数时方可使用。

4. 熵变化ΔS 的计算

$\Delta S=S_2-S_1=\int_1^2\frac{\delta Q_r}{T}$ 是计算熵差的依据。

(1) 环境熵变化$\Delta S_{环}$的计算

通常，假定环境为一无限大的热源，它的温度在与系统交换有限量的热后并不改变而是保持恒定，即热源变化总是可逆的。因此无论实际过程是否可逆，系统与环境实际交换的热 $Q_{系}$ 即为环境的可逆热 $Q_{环}$，仅符号相反。由 $\Delta S=\int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$ 可得：

$$\Delta S_{环}=\frac{Q_{环}}{T_{环}}=\frac{-Q_{系}}{T_{系}}$$

(2) 单纯 p、V、T 改变的过程中系统的ΔS

此类过程中既无相变化也无化学变化，而且过程中系统不做非体积功，即 $W'=0$。可分以下不同情况讨论。

① 恒温过程：

$$\Delta S=\frac{Q_r}{T}=\frac{\Delta U}{T}-\frac{W_r}{T}$$

对理想气体系统，把$\Delta U=0$，$W_r=-\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$ 代入上式可得：

$$\Delta S=nR\ \ln\frac{V_2}{V_1}=nR\ \ln\frac{p_1}{p_2}$$

对凝聚系统，在压力改变不很大时，有$\Delta U\approx 0$，$\Delta V\approx 0$，所以

$$\Delta S\approx 0$$

即熵值恒定。

② 恒压变温过程：无论对何种系统，因过程恒压且又有 $W'=0$，所以有 $\delta Q_{r,p}=\mathrm{d}H=nC_{p,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$，代入 $\Delta S=\int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$ 中有：

$$\Delta S=\int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}T}{T}$$

当 $C_{p,\mathrm{m}}$=常数时得： $\Delta S=nC_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_2}{T_1}$

因为 C_p 与 T 均是状态函数，故上式对可逆与不可逆过程都适用。

③ 恒容变温过程：无论对何种系统，因过程恒容且又有

$W'=0$，所以有 $\delta Q_{r,V} = \mathrm{d}U = nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$，代入 $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$ 得：

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,\mathrm{m}} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

当 $C_{V,\mathrm{m}}$=常数时得：

$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

上式对可逆与不可逆过程也都适用。

④ 对 p、V、T 同时改变的过程：由下式计算：

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{\mathrm{d}U}{T} - \frac{\delta W_r}{T}$$

具体对理想气体系统，把 $\mathrm{d}U=nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$，$\delta W_r=-p\mathrm{d}V$，$pV=nRT$ 以及设 $C_{V,\mathrm{m}}$ 为常数，代入上式积分后可得：

$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

当 $pV=nRT$ 与 $C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=R$ 时，上式可改为：

$$\Delta S = nC_{p,\mathrm{m}} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

或
$$\Delta S = nC_{V,\mathrm{m}} \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{p,\mathrm{m}} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

以上三式是等价的。

对凝聚系统，在压力改变不很大时，有 $\mathrm{d}U \approx nC_{V,\mathrm{m}}\mathrm{d}T$，$\delta W_r = -p\mathrm{d}V \approx 0$，$C_{V,\mathrm{m}} \approx C_{p,\mathrm{m}}$，所以有：

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\mathrm{m}} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

当 $C_{p,\mathrm{m}}$ 为常数时有：

$$\Delta S = nC_{p,\mathrm{m}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

⑤ 理想气体的混合熵：由一定温度与一定压力的纯组分混合成相同温度与压力的混合气体而引起的熵变化叫混合熵。理想

气体的混合熵$\Delta_{mix}S$由下式计算：

$$\Delta_{mix}S = -nR\sum y_i \ln y_i$$

式中，n 为混合气体的总物质的量；y_i 为组分 i 的物质的量分数；R 为气体常数。

⑥ 传热过程的熵变：这类过程又可分为如下两种情况。

其一是，传出热量的物体与接受热量的物体的温度均为恒定不变的情况。如温度为 T_1 的物体将 Q_1 的热传出，而温度为 T_2 的物体接受了 Q_2 的热量，因二物体都是无限大的，故二者的温度均保持不变。此过程的熵变可用下式计算：

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$$

式中，$$Q_2 = -Q_1$$

其二是，传热过程是，两相互传热的系统都有温度的变化，有的还可能有相的变化。例如，两个不同温度的水混合的过程，就有温度的改变。又例如不同量过冷的水与常温下的水混合成冰水混合物的过程，不但温度改变，同时也发生了相变。这类情况在计算熵变时要先求得混合后的终态温度，有相变的还得求出相变物质的量。具体计算ΔS 时，分别按混合前的各部分计算，即分别按每部分的初终态计算出各自的ΔS，再加和即为整个过程的ΔS。具体计算情况见后面的例题。

(3) 相变化过程的ΔS 的计算

相变化过程虽然都是在恒温恒压下进行的，但有可逆与不可逆相变之分，二者计算ΔS 的方法不同。

①可逆相变。因过程恒温恒压又不做非体积功，故相变热为恒压热，$Q_p=\Delta H$，又因过程是可逆的，故

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

②不可逆相变。此过程中虽有 $Q_p = \Delta H$，但因过程不可逆，

故$\Delta H \neq Q_r$，因此不能用$\Delta S=\frac{Q_r}{T}=\frac{\Delta H}{T}$计算。计算时必须假设一条可逆途径，具体计算见例题。

(4) 化学变化的ΔS的计算

因为反应热是在化学反应正在进行的过程中显现的热效应，是不可逆热，故不能用来计算化学反应的ΔS。具体计算时用的是标准熵。如对在温度T_1下某反应的情况计算公式如下：

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_1)=\left(\sum_i \nu_i S_{m,i}^\ominus(T_1)\right)_{产物}-\left(\sum_i \nu_i S_{m,i}^\ominus(T_1)\right)_{反应物}$$

式中，$S_{m,i}^\ominus(T_1)$为反应方程中组分i在温度T_1下的标准摩尔熵。ν_i代表反应方程中产物和反应物各组分的系数。若反应在温度T_2下进行，则T_2时的反应熵$\Delta_r S_m^\ominus(T_2)$可由$\Delta_r S_m^\ominus(T_1)$与各组分的$C_{p,m}$计算：

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2)=\Delta_r S_m^\ominus(T_1)+\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_{p,m}\frac{dT}{T}$$

当各$C_{p,m}$为常数时，上式化为：

$$\Delta_r S_m^\ominus(T_2)=\Delta_r S_m^\ominus(T_1)+\Delta C_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

式中，$\Delta C_{p,m}$为反应系统中各产物热容与反应物热容之差。

5. 亥姆霍兹函数与吉布斯函数

在用熵判别过程的方向与限度时，必须计算环境的熵变，很不方便。但化学过程多是恒温恒容或恒温恒压下进行的，在此条件下使用亥氏函数或吉氏函数作判据，可不必计算环境的熵变，比熵判据方便。

(1) 亥姆霍兹函数

定义 $$A=U-TS$$

称A为亥姆霍兹函数。由此定义可知：A为系统的状态函数，而且是广延性质，它具有能量的单位，但它的绝对值目前尚不能确知。将定义式写成增量的形式，则有：

$$\Delta A=\Delta(U-TS)=\Delta U-\Delta(TS)$$

在恒温条件下将上式与克劳修斯不等式及热力学第一定律表达式合并，有：

$$-\Delta(U-TS)\geqslant -W \quad 或 \quad -\Delta A\geqslant -W$$

由克劳修斯不等式可知，上式中的不等号表明过程是自发的或是不可逆的，而等号表明过程达平衡态或为可逆的。由此可知：在恒温可逆过程中，系统亥氏函数的减少量($-\Delta A$)正好等于系统对外所做的最大总功($-W$)。这是式中的等号表明的含义。而不等号则表明：在恒温不可逆过程中，系统对外做的总功小于它自身亥氏函数的减少量。这就是在恒温条件下，ΔA 的物理意义。

当限定过程的条件为恒温、恒容、不做非体积功时，上式为：

$$\Delta A\leqslant 0 \quad \begin{matrix}自发(不可逆)\\ 平衡(可逆)\end{matrix}$$

这就是亥氏函数判据的公式。它表明在恒温恒容不做非体积功时，自发过程只能是向亥氏函数 A 减小的方向进行，当$\Delta A=0$ 时，系统达平衡态。

(2) 吉布斯函数

定义 $$G=H-TS$$

称 G 为吉布斯函数。由此定义可知：G 是系统的状态函数，且是广延性质，它具有能量的单位，但它的绝对值目前尚不能确知。写成增量的形式为：

$$\Delta G=\Delta(H-TS)=\Delta H-\Delta(TS)$$

在恒压条件下上式与$-\Delta(U-TS)\geqslant -W$ 合并，有：

$$-\Delta G\geqslant -W'$$

式中，等号说明在恒温恒压的可逆过程中，系统吉氏函数的减少量($-\Delta G$)正好等于它对外所做的最大非体积功($-W'$)。不等号表明在恒温恒压的不可逆过程中，系统对外所做的非体积功小于它自身吉氏函数减少量。这就是在恒温恒压条件下ΔG 的物理意义。

当过程的条件限定为恒温恒压及不做非体积功时，上式为：

$$\Delta G \leqslant 0 \quad \begin{matrix} \text{自发(不可逆)} \\ \text{平衡(可逆)} \end{matrix}$$

这就是吉氏函数判据的公式。它表明在恒温恒压不做非体积功的过程中，系统自发过程只能是向吉氏函数减少的方向进行，当$\Delta G=0$时，系统即达平衡态。

(3) ΔA与ΔG的计算

①由定义式$\Delta A=\Delta U-\Delta(TS)$与$\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)$计算$\Delta A$与$\Delta G$。

因式中的$\Delta(TS)$又可有以下三种形式：

$$\Delta(TS)=T_2S_2-T_1S_1=T_1\Delta S+S_2\Delta T=S_1\Delta T+T_2\Delta S$$

因而，$\Delta A=\Delta U-\Delta(TS)$与$\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)$也应有三种写法，如对$\Delta G$，

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H-(T_2S_2-T_1S_1)=\Delta H-(T_1\Delta S+S_2\Delta T)\\ &=\Delta H-(S_1\Delta T+T_2\Delta S)\end{aligned}$$

式中，ΔH、ΔS为所涉及过程的焓变与熵变；T_1与T_2为过程初终态的温度；S_1与S_2为过程初终态的熵。上式因为是定义式，所以适用于所有系统与所有过程。对式中的ΔH与ΔS可按具体系统与过程，用以前讨论过的方法计算。

另外，当过程恒温时，$\Delta A=\Delta U-\Delta(TS)$与$\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)$为：

$$\Delta A=\Delta U-T\Delta S$$

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$$

因化学过程中恒温条件较多，故上两式较常用。

②用p、V来计算ΔA、ΔG。

对恒温且不做非体积功的pVT变化，由热力学基本方程可得

$$\Delta A=-\int_{V_1}^{V_2}p\mathrm{d}V$$

$$\Delta G=\int_{p_1}^{p_2}V\mathrm{d}p$$

对理想气体，上两式均化为：

$$\Delta G=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}=-nRT\ln\frac{V_2}{V_1}=\Delta A$$

6. 热力学基本方程及麦克斯韦关系式

(1) 热力学基本关系式有以下四个：

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}A = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$$

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$$

以上四式的适用条件为：定量定组成的单相系统以及达到相或化学平衡时的封闭系统。

以上四式都是全微分形式，利用全微分的性质由以上四式可得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

以上八个公式的适用条件与前四个公式相同。

另外，应用$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$可得到如下公式：

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{TS-G}{T^2}$$

将 $G = H - TS$ 代入上式得：

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$$

写成增量的形式为：

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_p=-\frac{\Delta H}{T^2}$$

式中，ΔG 与ΔH 是过程的吉氏函数变与热效应。上式适用条件同式$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=-S$。它反映了过程$\Delta G$ 与 T 的关系，可用来计算过程在不同温度进行时的ΔG。此公式叫吉布斯-亥姆霍兹方程。

(2) 麦克斯韦关系式

由全微分的性质，从四个热力学基本方程式可得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V,\qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,\qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

这四个式子叫麦克斯韦关系式，它们可把等式右边的不可测量用等式左边的可测量来表示。四式的适用条件同热力学基本方程。

7. 克拉佩龙方程

(1) 克拉佩龙方程

对纯物质的两相平衡有：

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_{\mathrm{m}}}{T\Delta V_{\mathrm{m}}}$$

上式称为克拉佩龙方程，它表示纯物质在两相平衡时，平衡压力 p 与平衡温度 T 之间的关系。式中，ΔH_{m} 与ΔV_{m} 是摩尔相变焓与摩尔相变体积的改变。此式适用于纯物质的任意两相平衡。

(2) 克劳修斯-克拉佩龙方程(克-克方程)：对有一相是气相的纯物质的两相平衡，如液-气(或固-气)平衡。当把液体(或固体)的体积忽略，以及把气体视为理想气体时，克拉佩龙方程变为：

$$\frac{\mathrm{d}\ln\{p\}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_{\mathrm{m}}}{RT^2}$$

积分：
$$\ln\{p\}=-\frac{\Delta H_{\mathrm{m}}}{R}\cdot\frac{1}{T}+C$$

定积分：$$\ln\frac{p_2}{p_1}=-\frac{\Delta H_{\rm m}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$$

以上三式都叫克劳修斯-克拉佩龙方程。适用条件均为有一相为气相的纯物质的两相平衡。式中，p(或 p_1、p_2)为平衡压力，也是液(或固)体在温度为 T(或 T_1、T_2)时的饱和蒸气压；$\Delta H_{\rm m}$ 的含义同前；R 为气体常数；C 是积分常数。对气-液平衡，上式给出了外界压力与沸点之间的关系。

8. 偏摩尔量与化学势

(1) 偏摩尔量

因为在实际的混合物系统中各组分的摩尔量不等于它们在纯态时的摩尔量，故引进偏摩尔量的概念。通俗地讲，是把在恒温恒压下混合物中各组分的摩尔量称为各自的偏摩尔量。

只有系统的广延量才具有偏摩尔量。

只有等温等压下系统的广延量随某一组分的物质的量的变化率才称为偏摩尔量，故偏摩尔量是强度性质。值得注意的是：理想混合物各组分的偏摩尔量等于它们纯态时的摩尔量。

(2) 化学势 μ

混合物系统中组分 i 的化学势被定义为：

$$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j}=\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j}=\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$$

以上定义可从适用于敞开系统的热力学基本关系式得到。

化学势判据：$\sum\mu_i{\rm d}n_i\leqslant 0$ 自发(不可逆) 平衡(可逆)

其适用条件与吉氏函数判据相同，也是恒温恒压且不做非体积功的过程。

同温度为热传导的推动力一样，化学势是物质传递的推动力，在多组分敞开系统的热力学性质研究中得到广泛应用。

例 题 解 析

[题 1]　填空题

(1) 可逆循环的热温商之和等于______，在工作于温度为 T_1 与 T_2 两热源间的所有热机中，只有______热机的效率最高，它的效率值可达 η=______。

(2) 历史上曾提出过两类永动机。第一类永动机指的是________就能做功的机器。因为它违反了______定律，所以造不出来。第二类永动机指的是________就能做功的机器，它并不违反______定律，但它违反了______定律，故也是造不出来的。

(3) 熵是系统的状态函数，按性质的分类，熵属于____性质。在隔离系统中，一切可能发生的宏观过程都是_____过程，均向着系统的熵值_____的方向进行。直至平衡时，熵值达到此条件下的______值为止。在隔离系统中绝不会发生熵值_____的过程。

(4) 从熵的物理意义上看，它是量度系统______的函数。当物质由它的固态变到液态，再变到气态时，它的熵值应是_____的。而当温度降低时，物质的熵值应是______的。热力学第三定律的内容是_______。

(5) 下列各公式的适用条件分别是：对亥氏函数判据公式 $\Delta A \leqslant 0$，是______。对吉氏函数判据公式 $\Delta G \leqslant 0$，是______。对热力学基本方程式，如 $\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$ 等，是______。

(6) 克拉佩龙方程与克劳修斯-克拉佩龙方程讨论的都是物质在相变过程中温度与压力的关系，具体的适用条件两者有所不同。对前者为______，而对后者则是______。另外在后者的公式推导中有两项近似假设，它们分别是______与______。

(7) 只有系统的______性质才具有偏摩尔量。而偏摩尔量自身是系统的______性质。偏摩尔量的值与系统中各组分的浓度_____。混合物系统中各组分的同一偏摩尔量间具有两个重要的性质，分别是______与______。

(8) 如同温度是热传导的推动力一样，化学势是______传递的推动力。在恒温恒压下多相平衡的条件是______。以焓表示的组分 i 的化学势可写成 μ_i=______。

(9) 热力学第一定律$\Delta U=Q+W$的适用条件是______；热力学第二定律$\Delta S\geqslant 0$作判据时的适用条件是______；热力学第三定律$S(0\text{K})=0$的适用条件是______。

(10) 理想气体的恒温过程为恒_____的过程；所有气体的节流膨胀过程为恒_____过程；所有系统的可逆绝热过程为恒_____过程；所有恒温恒压下的可逆相变过程为恒______的过程。

解 (1) 零；可逆；$\dfrac{T_1-T_2}{T_1}$

(2) 不需要任何能量；热力学第一；从单一热源取热；热力学第一；热力学第二

(3) 广延；自发；增大；极大；减小

(4) 无序程度；增加；减少；纯物质完美晶体的熵值在 0K 时为零

(5) 恒温恒容不做非体积功的过程；恒温恒压不做非体积功的过程；不做非体积功的封闭系统

(6) 纯物质的任意两相平衡；有一相为气相的纯物质的两相平衡；设液体或固体的体积与气体相比可以忽略；设蒸气为理想气体

(7) 广延；强度；有关；集和性；依赖性

(8) 物质；系统中各组分在各相中的化学势相等；$\left(\dfrac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_{j\neq i}}$

(9) 封闭系统；隔离系统；纯物质的完美晶体

(10) 内能(或焓)；焓；熵；吉氏函数

[题 2] 选择题

(1) 下列过程中系统的熵减少的是(   )。

A．在 900℃ 时 $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$

B．在 0℃、常压下水结成冰

C．理想气体的恒温膨胀

D．水在其正常沸点气化

(2) 下列过程中系统的熵增加的是(　　)。

A．NaCl 于水中结晶

B．将 HCl 气体溶于水生成盐酸

C．金属工件的渗碳过程

D．$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$

(3) 下列过程中系统的$\Delta G \neq 0$ 的是(　　)。

A．水在 0℃、常压下结成冰

B．水在其正常沸点气化

C．$NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$在大气中进行

D．100℃、大气压下液态水向真空蒸发成同温同压下的气态水

(4) 下列过程中当温度升高时ΔG 增加的是(　　)。

A．$MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

B．$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$

C．NaOH(s)溶于水

D．$N_2(g)$与 $O_2(g)$的混合

(5) 下列式子中不是化学势的是(　　)。

A．$\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$　　B．$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,p,n_j}$

C．$\left(\frac{\partial A}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j}$　　D．$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$

(6) 对不做非体积功的封闭系统，其$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$的值为(　　)。

A．等于零　B．大于零　C．小于零　D．无法确定

(7) 对不做非体积功的封闭系统，其$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$的值为(　)。

A．等于零　B．大于零　C．小于零　D．无法确定

(8) 理想气体与温度为 T 的大热源接触做恒温可逆膨胀，吸热 Q，而所做的功为最大功的 20%，则系统的ΔS应为(　)。

A．$\Delta S=\frac{Q}{T}$　B．$\Delta S=\frac{-Q}{T}$　C．$\Delta S=\frac{Q}{5T}$　D．$\Delta S=\frac{5Q}{T}$

(9) 在热力学基本方程 $dU=TdS-pdV$ 等的使用条件中，下列条件中可不要的是(　)。

A．不做非体积功的封闭系统

B．过程必须可逆

C．为双变量系统

D．若有相变化与化学变化，则必须达相平衡及化学平衡

(10) 在−10℃，一大气压下，水的化学势 μ(水)与冰的化学势 μ(冰)的大小关系应为(　)。

A．μ(冰)= μ(水)　　B．μ(水)> μ(冰)

C．μ(水)< μ(冰)　　D．无法确定

解　(1) B。因过程为可逆相变，$\Delta S=\frac{\Delta H}{T}$，由于$\Delta H<0$，故$\Delta S<0$。

(2) C。因此过程使系统的无序程度增加。

(3) C。对 D 也可算得$\Delta G=0$，但不能作判断。

(4) B。因为此化合反应为$\Delta S<0$，又由$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p=-\Delta S$知，当温度升高时，$\Delta G$会增加。

(5) A

(6) B。因为有$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=V$，而 V 无负值。

(7) C。因为有$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$，而$S$无负值。

(8) D。因在理想气体的恒温过程中，有 $Q = -W$，而题给W=0.2W_r，故

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{-W}{0.2T} = \frac{5Q}{T}$$

(9) B。因公式中所涉及的均为状态函数，其值与过程无关。

(10) B。因在此条件下冰比水稳定。

[题 3] 有 10 mol CO_2(视为理想气体)由 25°C、1013.25kPa 膨胀到25°C、101.325kPa。计算下列过程中系统的ΔS，环境的$\Delta S_{环}$以及隔离系统的熵变$\Delta S_{隔}$。假定过程是：(1)可逆膨胀；(2)自由膨胀；(3)对抗外压 101.325kPa 膨胀。

解 因题给三过程的初终态相同，即 10 mol CO_2(g)，故

$$\begin{array}{ccc} T_1 = 298.2\text{K} & & T_2 = 298.2\text{K} \\ p_1 = 1013.25\text{kPa} & \longrightarrow & p_2 = 101.325\text{kPa} \\ V_1 & & V_2 \end{array}$$

因熵是状态函数，所以三过程中系统的ΔS 应相同，现由过程(1)求出系统的ΔS。可逆膨胀为恒温过程，故有：

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = \left[10\times 8.314\ \ln\frac{1013.25}{101.325}\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 191.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

下面分别计算各过程的$\Delta S_{环}$与$\Delta S_{隔}$。

(1) 因是理想气体的可逆恒温过程，故有：

$$\Delta U = 0,\quad Q_r = -W_r = nRT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{-Q_r}{T} = -nR\ln\frac{p_1}{p_2} = -191.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S + \Delta S_{环} = 0$$

(2) 因为理想气体恒温自由膨胀，故有：

$$W=0,\quad \Delta U = 0,\quad Q = 0,\quad \Delta S_{环}=0$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S + \Delta S_{环} = 191.4\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 因为理想气体恒温恒外压过程，即 $T_1 = T_2 = T_e =$ 常数，$p_2 = p_e =$ 常数，故有：

$$\Delta U = 0,\ Q = -W$$

$$W = -p_e \Delta V = -p_e \left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1} \right)$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{Q}{T} = -nR\left(\frac{p_e}{p_2} - \frac{p_e}{p_1} \right)$$

$$= \left[-10 \times 8.314 \times \frac{101.325}{101.325} - \frac{101.325}{1013.25} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -74.83\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S + \Delta S_{环} = 116.6\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

从计算结果可看出：过程(1)为可逆的，过程(2)与(3)为不可逆的，且过程(2)的不可逆性比过程(3)的大。

[题 4] 计算将 1mol 莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)从 300K 在常压下加热到 1300K 时的ΔS。已知莫来石的摩尔定压热容为：$C_{p,\text{m}} = (453+105.6 \times 10^{-3}T - 140.4 \times 10^5 T^{-2} - 23.4 \times 10^{-6} T^2)\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

解 此为恒压变温过程，故

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,\text{m}} \frac{\text{d}T}{T}$$

$$= \int_{300}^{1300} \left(453 + 105.6 \times 10^{-3} T - 140.4 \times 10^5 T^{-2} - 23.4 \times 10^{-6} T^2 \right) \frac{\text{d}T}{T}$$

$$= \left[453 \ln \frac{1300}{300} + 105.6 \times 10^{-3} (1300 - 300) + \frac{1}{2} \times 140.4 \times 10^5 \times \left(\frac{1}{1300^2} - \frac{1}{300^2} \right) - \frac{1}{2} \times 23.4 \times 10^{-6} (1300^2 - 300^2) \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 677.3\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

[题 5] 1mol 水在 100°C、101.325kPa 下气化为水蒸气。再升温降压到 200°C、50.66kPa，求整个过程的ΔS。已知在 100°C、

101.325kPa 时，水的气化焓为 40.64kJ · mol^{-1}，设水蒸气为理想气体，且它的 $\overline{C}_{p,\mathrm{m}}=34.9\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。

解 已知 1mol 水所经历的过程如下：

$$\begin{matrix} H_2O(l) & & H_2O(g) & & H_2O(g) \\ T_1=373.2\mathrm{K} & \xrightarrow{\quad ① \quad} & T_2=T_1 & \xrightarrow{\quad ② \quad} & T_3=473.2\mathrm{K} \\ p_1=101.325\mathrm{kPa} & & p_2=p_1 & & p_3=50.66\mathrm{kPa} \end{matrix}$$

由以上过程可知，其中过程①为可逆相变，可用式 $\Delta S=\dfrac{\Delta H}{T}$ 计算ΔS_1。过程②为理想气体单纯状态改变过程，可用式 $\Delta S=n\overline{C}_{p,\mathrm{m}}\ln\dfrac{T_2}{T_1}-nR\ln\dfrac{p_2}{p_1}$ 计算ΔS_2。

$$\Delta S_1=\frac{\Delta H}{T}=\left[\frac{40.64\times10^3}{373.2}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}=108.9\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_2&=n\overline{C}_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{T_3}{T_2}-nR\ln\frac{p_3}{p_2}\\&=\left[1\times34.9\ln\frac{473.2}{373.2}-1\times8.314\ln\frac{50.66}{101.325}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}=14.05\mathrm{J\cdot K^{-1}}\end{aligned}$$

$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2=123.0\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

[题 6] 在题 5 的过程与条件下，若 25°C 时水蒸气的标准熵 $S_\mathrm{m}^{\ominus}(298.2\mathrm{K})=188.72\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$,计算题 5 中的终态水蒸气的标准熵。

解 由题 5 的过程可知，终态水蒸气的标准熵应为：

$$S_\mathrm{m}^{\ominus}(473.2\mathrm{K})=S_\mathrm{m}^{\ominus}(373.2\mathrm{K})+\Delta S_2$$

$$\begin{aligned}S_\mathrm{m}^{\ominus}(373.2\mathrm{K})&=S_\mathrm{m}^{\ominus}(298.2\mathrm{K})+\overline{C}_{p,\mathrm{m}}\ln\frac{373.2}{298.2}\\&=\left[188.72+34.9\ln\frac{373.2}{298.2}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\\&=196.55\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

$$S_{m}^{\ominus}(473.2\text{K}) = S_{m}^{\ominus}(373.2\text{K}) + \Delta S_2$$
$$= 196.55 + 14.05 = 210.6\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

[题 7] 计算向绝热容器内 1mol、–20°C 的冰块上加入 1mol、80°C 水后的ΔS。已知，0°C 时冰的熔化焓$\Delta_{fus}H$=6009J · mol^{-1}。水与冰的平均热容分别为：$\overline{C}_{p,m}(l) = 75.3\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$，$\overline{C}_{p,m}(s) = 36.0\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。

解 要计算ΔS，必须知道系统终态时的状况，如冰是否熔化完，以及最终温度。现用能量衡算来确定终态状况。

若 1mol、–20°C 的冰全部熔化，需吸热：

$$\Delta H_1 = \overline{C}_{p,m}(s) \times 20 + \Delta_{fus}H = 6729\ \text{J}$$

若 1mol、80°C 水降温到 0°C，则放热：

$$\Delta H_2 = \overline{C}_{p,m}(l) \times 80 = 6024\ \text{J}$$

由以上的计算可知，1mol、–20°C 的冰不可能全部熔化。终态状况为 0°C 时的冰、水两相平衡共存的系统。

设有 x mol 的–20°C 的冰熔化。则有：

$$\overline{C}_{p,m}(l) \times 80 = \overline{C}_{p,m}(s) \times 20 + x\Delta_{fus}H$$

$$75.3 \times 80 - 36.0 \times 20 = 6009x$$

即
$$x = \left[\frac{5304}{6009}\right]\text{mol} = 0.8827\text{mol}$$

由计算可知，系统中实际进行以下几个过程：

① 1mol、80°C 水 $\xrightarrow{\Delta S_1}$ 1mol、0°C 水

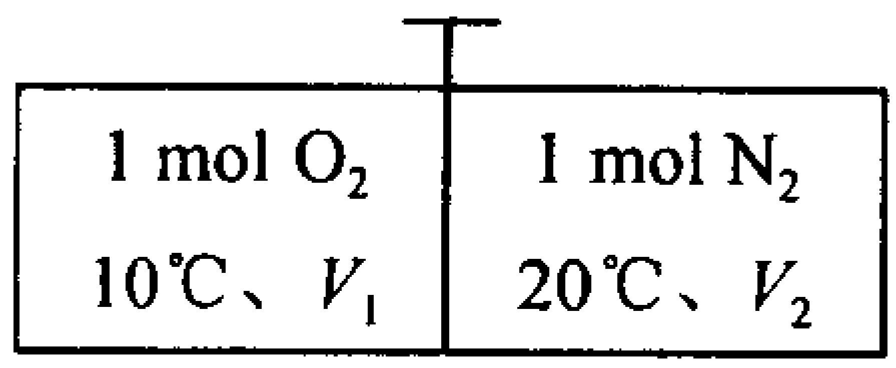
② 1mol、–20°C 冰 $\xrightarrow{\Delta S_2}$ 1mol、0°C 冰

③ 0.8827mol、0°C 冰 $\xrightarrow{\Delta S_3}$ 0.8827mol、0°C 水

整个过程中 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

$$\Delta S = \overline{C}_{p,m}(l)\ln\frac{273}{353} + \overline{C}_{p,m}(s)\ln\frac{273}{353} + \frac{0.8827\Delta_{fus}H}{273}$$
$$= [-19.35 + 2.74 + 19.43]\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.82\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

[题 8] 有一绝热容器，中间有一隔板将容器分成相同体积的两部分，在两侧分别装有不同温度但等量的两种理想气体，如图。计算抽去隔板后，两种气体混合过程的ΔS。



解 此两种气体的混合过程不符合恒温恒压条件，故不能用式 $\Delta_{\text{mix}}S=-nR\sum y_i\ln y_i$ 直接计算ΔS。

先由能量衡算求终温。O_2 与 N_2 均为双原子分子理想气体，故均有 $C_{V,\text{m}}=\dfrac{5}{2}R$，设终温为 T，则

$$C_{V,\text{m}}(T-283.3)=C_{V,\text{m}}(293.2-T)$$
$$T=288.2\text{K}$$

整个混合过程可分以下三个过程进行：

$$\left.\begin{array}{l}1\ \text{mol},\ O_2,\ 283.2\text{K}\xrightarrow[\text{①}]{\text{恒容}\Delta S_1}1\ \text{mol},\ O_2,\ T\\ 1\ \text{mol},\ N_2,\ 293.2\text{K}\xrightarrow[\text{②}]{\text{恒容}\Delta S_2}1\ \text{mol},\ N_2,\ T\end{array}\right]\xrightarrow[\text{③}]{\Delta S_3}\text{在恒温恒压下混合达终态}$$

当过程①与②进行后，容器两侧气体物质的量相同，温度与体积也相同，故压力也必然相同，即可进行过程③。三步的熵变分别为：

$$\Delta S_1=C_{V,\text{m}}\ln\frac{288.2}{283.2}=\left[\frac{5}{2}\times 8.314\ \ \ln\frac{288.2}{283.2}\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=0.364\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2=C_{V,\text{m}}\ln\frac{288.2}{293.2}=\left[\frac{5}{2}\times 8.314\ \ \ln\frac{288.2}{293.2}\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=-0.358\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3=-nR\left[y(O_2)\ln y(O_2)+y(N_2)\ln y(N_2)\right]$$
$$=\left[-2\times 8.314(0.5\ln 0.5+0.5\ln 0.5)\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=11.523\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

故 $$\Delta S=\Delta S_3+\Delta S_2+\Delta S_3=11.53\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

[题 9] 将一块重 5kg 的铁从温度为 1150°C 的大烘炉中取

出，放入温度为 20°C 的大气中冷却到常温，计算此过程的ΔS。已知铁的热容 $\overline{C}_{p,m}=25.1\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，摩尔质量 M=55.85g·mol^{-1}。

解 设炉温与大气温度均不改变，则可用 $\Delta S=\dfrac{Q_1}{T_1}+\dfrac{Q_2}{T_2}$ 计算。为此先求所传递的热量：

$$Q=n\overline{C}_{p,\text{m}}\Delta T=\left[\frac{5\times10^3}{55.85}\times25.1\times(1423.2-293.2)\right]\text{J}=2539\,\text{kJ}$$

$$\Delta S=\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=\left[\frac{-2539\times10^3}{1423.2}+\frac{2539\times10^3}{293.2}\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=6876\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

[题 10] 有 1 mol 理想气体，初态为 T_1=298.2K，p_1=100kPa，经下列三种过程达终态 p_2=600kPa。计算下列各过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔA、ΔG 和$\Delta S_{隔}$。(1)恒温可逆过程；(2)绝热可逆压缩；(3)自始至终用600kPa的外压恒温压缩。已知系统的 $C_{p,\text{m}}=\dfrac{7}{2}R$，初态的标准熵 $S_\text{m}^\ominus(298\text{K})=205.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

解 过程(1)与(3)均有如下的初终态：

$$\begin{matrix}T_1=298.2\text{K}\\p_1=100\text{kPa}\end{matrix}\xrightarrow[③]{①}\begin{matrix}T_2=298.2\text{K}\\p_2=600\text{kPa}\end{matrix}$$

(1)因是理想气体的恒温过程，故

$$\Delta U_1=0,\ \Delta H_1=0$$

$$W_1=-nRT\ln\frac{p_1}{p_2}=\left[-1\times8.314\times298.2\ \ln\frac{100}{600}\right]\text{J}=4442\text{J}$$

$$Q_1=-W_1=-4442\text{J}$$

$$\Delta S_1=nR\ln\frac{p_1}{p_2}=\left[1\times8.314\ \ln\frac{100}{600}\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=-14.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A_1=\Delta U_1-T\Delta S_1=4443\,\text{J}$$

$$\Delta G_1=\Delta H_1-T\Delta S_1=4443\,\text{J}$$

$$\Delta S_{环}=\frac{-Q}{T}=\left[\frac{4442}{298.2}\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=14.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S_1 + \Delta S_{环} = 0$$

(2) 因过程为 1mol 理想气体，故

$$\begin{matrix} T_1 = 298.2\text{K} & \longrightarrow & T_2 \\ p_1 = 100\text{kPa} & & p_2 = 600\text{kPa} \end{matrix}$$

因过程为可逆绝热，故有：

$$Q = 0, \quad \Delta S = 0, \quad \Delta S_{环} = 0, \quad \Delta S_{隔} = 0$$

先求 T_2，由 $C_{p,\text{m}} = \dfrac{7}{2}R$ 与 $C_{p,\text{m}} - C_{V,\text{m}} = R$ 可知，绝热指数：

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{7R/2}{5R/2} = 1.4$$

故 $$T_2 = T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \left[298.2\left(\frac{600}{100}\right)^{\frac{1.4-1}{1.4}}\right]\text{K} = 497.5\text{K}$$

$$\Delta U_2 = nC_{V,\text{m}}(T_2 - T_1) = \left[1\times\frac{5}{2}\times 8.314(497.5 - 298.2)\right]\text{J} = 4142\text{J}$$

$$\Delta H_2 = nC_{p,\text{m}}(T_2 - T_1) = \left[1\times\frac{7}{2}\times 8.314(497.5 - 298.2)\right]\text{J} = 5799\text{J}$$

$$W_2 = \Delta U_2 = 4142\text{J}$$

$$\Delta A_2 = \Delta U_2 - \Delta(TS) = \Delta U_2 - (S_1\Delta T + T_2\Delta S) = \Delta U_2 - S_1\Delta T$$
$$= [4142 - 205.3\times(497.5 - 298.2)]\text{J} = -36.77\text{kJ}$$

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - \Delta(TS) = \Delta H_2 - S_1\Delta T = -35.12\text{kJ}$$

(3) 因此过程初终态与过程(1)相同，故所有状态函数的改变量也与过程(1)相等，即：

$$\Delta U_3 = \Delta U_1 = 0, \qquad \Delta H_3 = \Delta H_1 = 0,$$

$$\Delta S_3 = \Delta S_1 = -14.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}, \qquad \Delta A_3 = \Delta A_1 = 4443\text{J}$$

$$\Delta G_3 = \Delta G_1 = 4443\text{J}$$

$$W_3 = -p_e(V_2 - V_1) = -p_e\left(\frac{nRT_2}{p_2} - \frac{nRT_1}{p_1}\right) = -nRT\left(\frac{p_e}{p_2} - \frac{p_e}{p_1}\right)$$
$$= \left[-1\times 8.314\times 298.2\left(\frac{600}{600} - \frac{600}{100}\right)\right]\text{J} = 12.40\text{kJ}$$

$$Q_3 = -W_3 = -12.40\text{kJ}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{-Q}{T} = \left[\frac{12.40\times10^3}{298.2}\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 41.58\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S_3 + \Delta S_{环} = 26.67\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

[题 11] 对 1mol 理想气体，初态为 298.2K，600kPa，当反抗恒定外压 p_e=100kPa 膨胀至其体积为原来的 6 倍，压力等于外压时，请计算过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG 与$\Delta S_{隔}$。

解 从题给条件知，此过程初终态正好与题 10 中的第(3)问的初终态相反，且过程也为它的反向过程，因此，对 1mol 理想气体，有

$$\begin{matrix} T_1 = 298.2\text{K} & & T_2 \\ p_1 = 600\text{kPa} & \longrightarrow & p_2 = 100\text{kPa} \\ V_1 & & V_2 = 6V_1 \end{matrix}$$

因为 $p_1V_1 = p_2V_2$，故 $T_2 = T_1 = 298.2\text{K}$，对理想气体，有：

$$\Delta U=0,\ \Delta H=0$$

$$W = -p_e(V_2 - V_1) = -p_2(6V_1 - V_1) = -p_2\times5V_1 = -\frac{p_1}{6}\times5V_1$$

$$= -\frac{5}{6}p_1V_1 = -\frac{5}{6}RT_1 = \left[-\frac{5}{6}\times8.314\times298.2\right]\text{J} = -2066\text{J}$$

$$Q = -W = 2066\text{J}$$

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = \left[1\times8.314\ln\frac{600}{100}\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 14.90\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -T\Delta S = [-298.2\times14.90]\text{J} = -4443\text{J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = -4443\text{J}$$

$$\Delta S_{环} = \frac{-Q}{T} = \frac{-2066}{298.2} = -6.93\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S + \Delta S_{环} = 7.97\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

将计算结果与题 10 中的第(3)问比较可知，二者状态函数的改变量相同，只是符号相反。但与过程有关的量如 W、Q、$\Delta S_{环}$、

$\Delta S_{隔}$二者的值均不同，而且$\Delta S_{隔}$的值为压缩过程大于膨胀过程，这说明压缩的不可逆性大于它的反过程膨胀过程。

[题 12] 1mol 四氯化碳在其沸点 77°C，100kPa 下，蒸发为气体，求此过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 与ΔG。已知在此条件下四氯化碳的气化焓$\Delta_{vap}H$ = 29.88kJ · mol^{-1}。设蒸气可视为理想气体。

解 此为恒温恒压可逆相变过程，且 $W'=0$，故

$$\Delta G = 0,\ \Delta H = Q = 29.88\ \text{kJ}$$

$$W = -p\Delta V = -p[V_{气} - V_{液}] = -pV_{气} = -nRT$$

$$= [-1 \times 8.314 \times 350.2]\ \text{J} = -2.91\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q + W = 26.97\text{kJ}$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \left[\frac{29.88 \times 10^3}{350.2}\right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 85.32\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

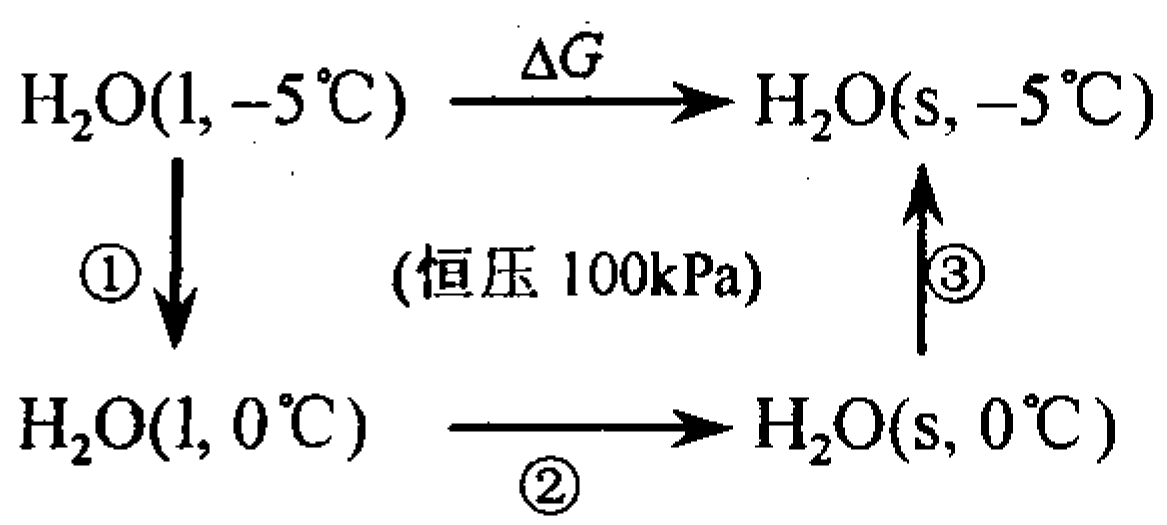
$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \left[26.97 - 350.2 \times 85.32 \times 10^{-3}\right] \text{kJ} = -2.91\text{kJ}$$

[题 13] 有 5mol 过冷的水在–5°C、100kPa 下结冰，请在下列两种不同的条件下分别计算此过程的ΔG。(1)已知在 0°C、100kPa 下冰的熔化焓$\Delta_{fus}H$=6009J · mol^{-1}，又知水与冰的平均恒压热容分别为 $\overline{C}_{p,m}(\text{l}) = 75.3$ 和 $\overline{C}_{p,m}(\text{s}) = 36.0\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。(2)已知–5°C 时水与冰的饱和蒸气压分别为 $p^*(\text{l}) = 421\text{Pa}$, $p^*(\text{s}) = 401\text{Pa}$。两条件下均设体积 V(l)=V(s)。

解 这是一恒温恒压的不可逆相变过程。计算ΔG 时，必须虚拟一条初终态与此相同的可逆途径。根据(1)与(2)的不同条件，需假设不同的可逆途径计算。

(1)假设一条恒压变温的四步循环如下：

对 5mol 水：



由$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

$$= n\overline{C}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l})\Delta T + n(-\Delta_{\mathrm{fus}}H) + n\overline{C}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{s})(-\Delta T)$$

$$= [5\times 75.3\times 5 + 5\times(-6009) + 5\times 36.0\times(-5)]\mathrm{J} = -29.063\mathrm{kJ}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$= n\overline{C}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l})\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{-n\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\text{溶}}}{T_2} + n\overline{C}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{s})\ln\frac{T_1}{T_2}$$

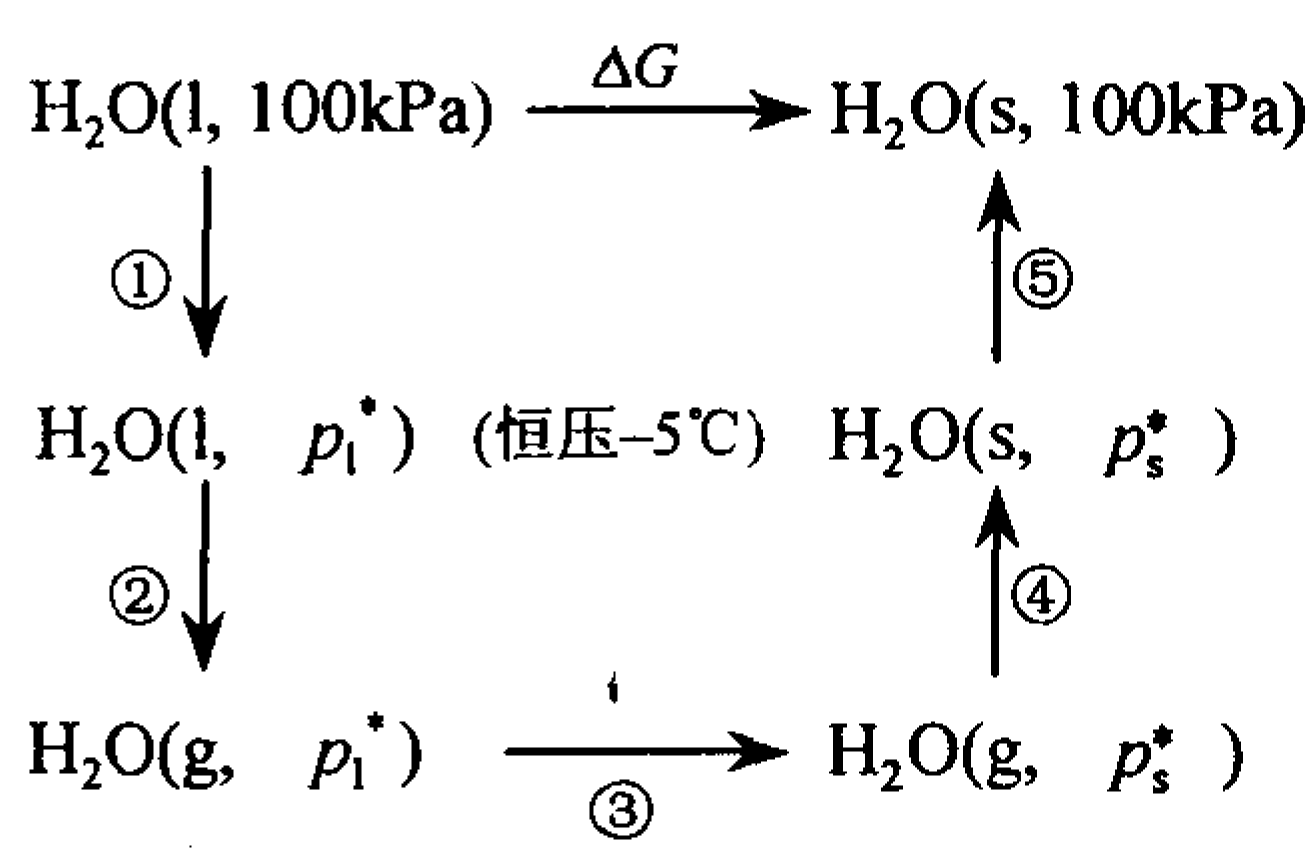
$$= \left[5\times 75.3\ln\frac{273.2}{268.2} + \frac{-5\times 6009}{273.2} + 5\times 36.0\ln\frac{268.2}{273.2}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$= -106.4\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

得： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = [-29063 - 268.2\times(-106.4)]\mathrm{J} = -527\,\mathrm{J}$

(2) 在此条件下假设一恒温变压的六步循环如下：

对 5mol 水，



因 G 是状态函数，故

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5$$

因过程②与④均为恒温恒压可逆相变，且 $W'=0$，故由吉氏函数判据可知，$\Delta G_2 = 0$，$\Delta G_4 = 0$。

过程①与⑤可用式$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V\mathrm{d}p$计算，即

$$\Delta G_1 = \int_{100}^{p^*(\mathrm{l})} V(\mathrm{l})\mathrm{d}p < 0,\quad \Delta G_5 = \int_{p^*(\mathrm{s})}^{100} V(\mathrm{s})\mathrm{d}p > 0$$

因$V(\mathrm{l})$与$V(\mathrm{s})$数值不大，且有$V(\mathrm{l}) = V(\mathrm{s})$，另外$p^*(\mathrm{l})$与$p^*(\mathrm{s})$相差很小，故$\Delta G_1$与$\Delta G_5$的绝对值都不大，而且二者近似相等。由

此可得：$\Delta G_1+\Delta G_5\approx 0$。

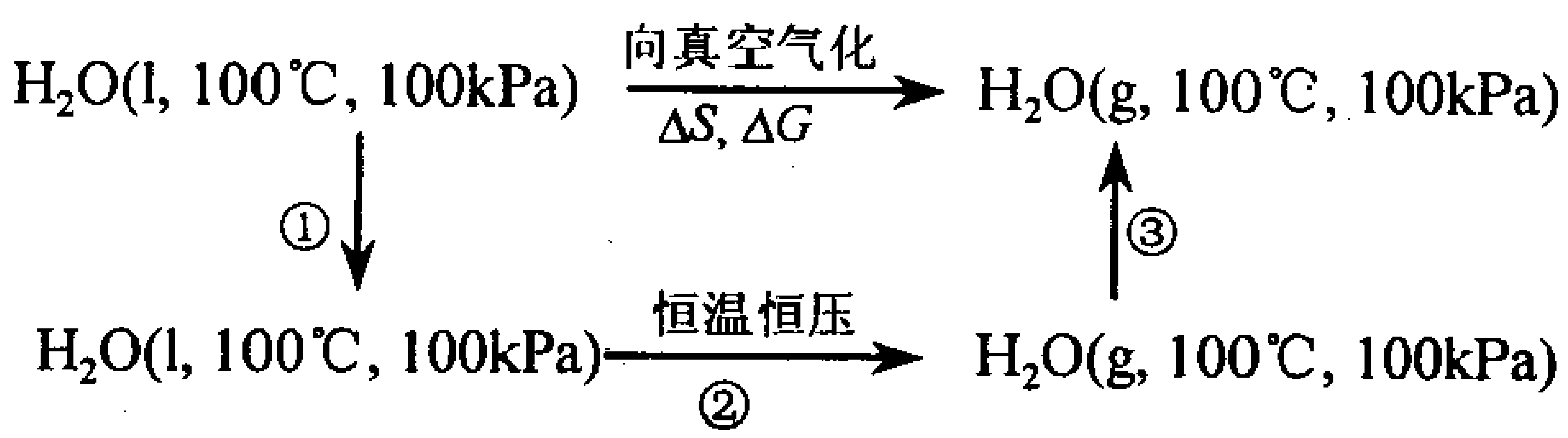
对过程③，当将水蒸气视为理想气体时，此过程为理想气体的恒温可逆膨胀过程，可用下式计算ΔG，即由

$$\Delta G_3 = nRT\ln\frac{p^*(\mathrm{s})}{p^*(\mathrm{l})} = \left[5\times 8.314\times 268.2\ \ln\frac{401}{421}\right]\mathrm{J} = -543\mathrm{J}$$

得：
$$\Delta G = \Delta G_3 = -543\mathrm{J}$$

[题 14]　1mol 水在 100°C，100kPa 时向真空蒸发成同温同压下的水蒸气。(1)求此过程的ΔS与$\Delta S_{隔}$，并判断过程的可逆性。(2)求此过程的ΔG与ΔA，并判断过程的可逆性。已知在此 100°C，100kPa 下水的气化焓 $Q_{气化}$ =40.64kJ · mol^{-1}。

解　水向真空蒸发为不可逆相变过程，为计算ΔS，需设计一初终态与此相同的可逆途径如下：



由以上过程可知，第①、③两步系统状态无任何改变。而第②步为恒温恒压可逆相变，且 W'=0。故：

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0 + \frac{Q_{气化}}{T} + 0$$
$$= \left[\frac{40.64\times 10^3}{373.2}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 108.9\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

在计算$\Delta S_{环}$时，要用到系统与环境在过程中实际交换的热量 $Q_{实际}$。由于此过程是向真空膨胀，系统在过程中实际上没有做功，$W_{实际}$=0。故由第一定律可得：

$$Q_{实际} = \Delta U - W_{实际} = \Delta U$$

又
$$Q_{气化} = \Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = Q_{实际} + \Delta(pV)$$

则
$$Q_{实际} = Q_{气化} - \Delta(pV) \approx Q_{气化} - pV(\mathrm{g}) = Q_{气化} - nRT$$

所以 $$\Delta S_{环} = \frac{-Q_{实际}}{T} = \frac{-Q_{气化}}{T} + nR$$

$$\Delta S_{隔} = \Delta S + \Delta S_{环} = nR = 8.314\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$$

由计算可知此为不可逆过程。

(2) 由所设计的可逆途径知：

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 0 + 0 + 0 = 0$$

虽然算得ΔG=0，但因原过程不恒压，故不能由此作为判别过程可逆性的依据。

因原过程是恒温的，所以

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S = Q_{实际} - Q_{气化} = -nRT = -3.103\text{kJ}$$

即 $$-\Delta A > -W_{实际}$$

由此可知此过程为不可逆过程。

[题 15] 用如下 25°C 的数据计算：(1)在 25°C、101.325kPa 下，石墨⟶金刚石过程的ΔG；(2)若恒温 25°C，用加大压力的方法，使石墨转变成金刚石，问最少约需多大压力。(忽略体积随压力的变化。)

物质	$\Delta_c H_m(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_m(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
石墨	–393422	5.69	2.26×10^3
金刚石	–395321	2.44	3.51×10^3

解 (1) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$，以 1 mol 为计算基准。

$$\Delta_r H_m(298.2\text{K}) = \Delta_c H_m(298.2\text{K},石墨) - \Delta_c H_m(298.2\text{K},金刚石)$$
$$= [(-393422) - (-39532)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 1899\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m(298.2\text{K}) = S_m(298.2\text{K},金刚石) - S_m(298.2\text{K},石墨)$$
$$= [2.44 - 5.69]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = -3.25\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m(298.2\text{K}) = [1899 - 298.2\times(-3.25)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 2868\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由计算结果$\Delta_r G_m(298.2\text{K}) > 0$可知，在 25°C、101.325kPa 下，石墨不能转变成金刚石，即在常温常压下石墨为稳定相态。

(2) 设在 25°C，压力为 p_2 时石墨刚好能转变成金刚石。为

求 p_2，设 p_1=101.325kPa，并假拟以下恒温在 25°C 时的循环：

$$\begin{array}{ccc} \text{石墨}(p_1) & \xrightarrow{\Delta G_{298(1)}} & \text{金刚石}(p_1) \\ \Delta G_1 \downarrow & (\text{恒温 } 25^\circ\text{C}) & \downarrow \Delta G_2 \\ \text{石墨}(p_2) & \xrightarrow[\Delta G_{298(2)}]{} & \text{金刚石}(p_2) \end{array}$$

由以上循环可得：

$$\Delta_r G_m(298.2\text{K}, p_2) = \Delta_r G_m(298.2\text{K}, p_1) + \Delta G_2 - \Delta G_1$$

$$= \Delta_r G_m(298.2\text{K}, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V_m(\text{金})\text{d}p - \int_{p_1}^{p_2} V_m(\text{石})\,\text{d}p$$

$$= \Delta_r G_m(298.2\text{K}, p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \left[V_m(\text{金}) - V_m(\text{石})\right]\text{d}p$$

$$= \Delta_r G_m(298.2\text{K}, p_1) + \left[V_m(\text{金}) - V_m(\text{石})\right](p_2 - p_1)$$

由吉氏函数判据公式知，只有当 $\Delta_r G_m(298.2\text{K}, p_2) = 0$ 时，石墨在 25°C，p_2 的压力下才可能转变成金刚石，故令 $\Delta_r G_m(298.2\text{K}, p_2) = 0$，计算上式以解 p_2。

$$\left[V_m(\text{金}) - V_m(\text{石})\right] = \left[\left(\frac{12}{3.51} - \frac{12}{2.26}\right)\times 10^{-6}\right]\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -1.891\times 10^{-6}\,\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

故 $$0 = 2868 + (-1.891\times 10^{-6})(p_2 - 101325)$$

解得： $$p_2 = 1517\times 10^6\,\text{Pa} = 1517\times 10^3\,\text{kPa}$$

由以上计算可知，在 25°C 时要使石墨能转变成金刚石最少约需 1517×10^3kPa 的压力。

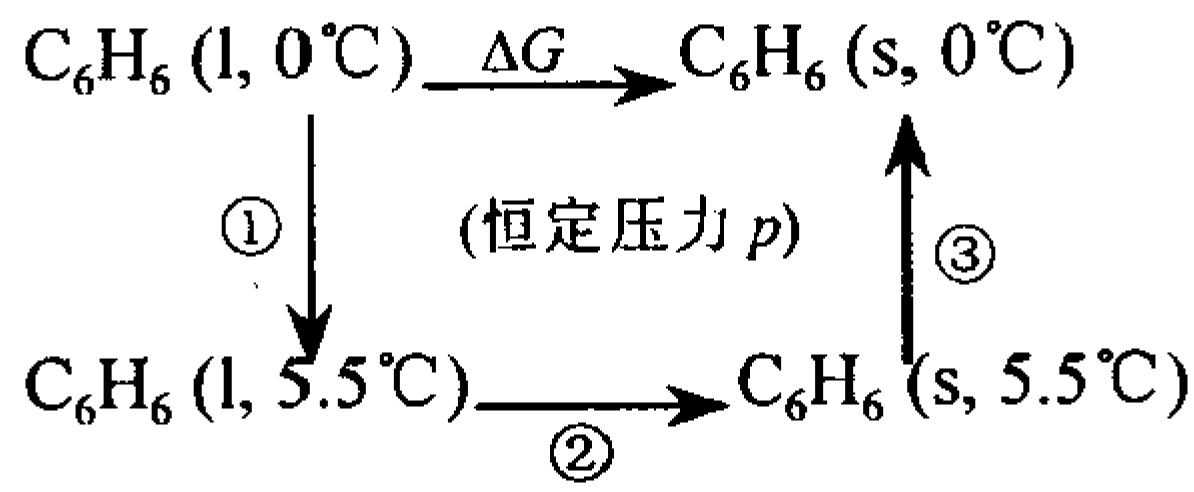
[题 16] 在 p=101.325kPa 的压力下，判断下列各过程进行的方向。已知在 101.325kPa 下，苯的凝固点为 5.5°C。

(1) C_6H_6 (l, 0°C) ══ C_6H_6 (s, 0°C)

(2) C_6H_6 (l, 5.5°C) ══ C_6H_6 (s, 5.5°C)

(3) C_6H_6 (l, 10°C) ══ C_6H_6 (s, 10°C)

解 (1) 设 计以下循环以便用 ΔG 判别过程的方向。



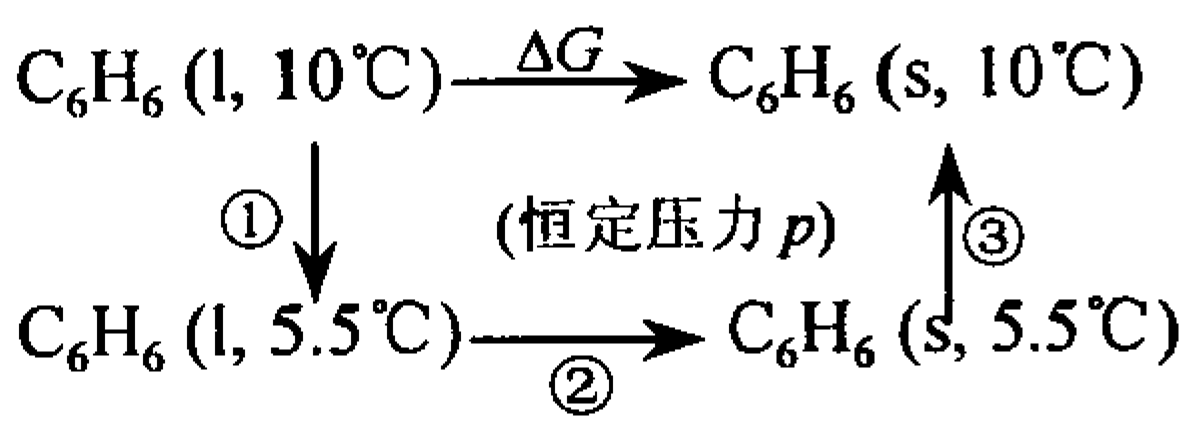
由 $dG=-SdT+Vdp$ 知，在恒压下，$dG=-SdT$，而 $\Delta G=\int -SdT$，此式用于以上循环。注意第②步为恒温恒压可逆相变，且 $W'=0$。

$$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3$$
$$=\int_{T_1}^{T_2}[-S(\mathrm{l})]\mathrm{d}T+0+\int_{T_2}^{T_1}[-S(\mathrm{s})]\mathrm{d}T=\int_{T_1}^{T_2}[S(\mathrm{s})-S(\mathrm{l})]\mathrm{d}T$$

由热力学第三定律知苯的 $S(\mathrm{l})>S(\mathrm{s})$，所以上式中的 $[S(\mathrm{s})-S(\mathrm{l})]<0$。而 $\mathrm{d}T>0$，故可得 $\Delta G<0$。此过程符合恒温恒压，且 $W'=0$ 的条件，由此可知过程正向进行，即液态苯自动凝固。

(2) 由(1)中的讨论可知此过程 $\Delta G=0$，即达平衡态。

(3) 假设以下循环

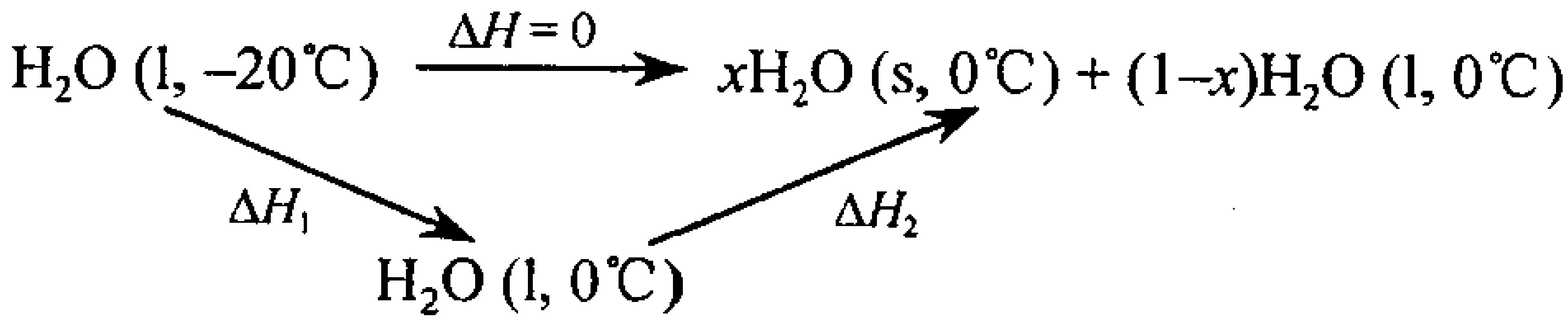


$$\Delta G'=\Delta G_1'+\Delta G_2'+\Delta G_3'$$
$$=\int_{T_1}^{T_2}[-S(\mathrm{l})]\mathrm{d}T+0+\int_{T_2}^{T_1}[-S(\mathrm{s})]\mathrm{d}T=\int_{T_2}^{T_1}[S(\mathrm{l})-S(\mathrm{s})]\mathrm{d}T$$

由计算可知此过程反向进行，即固态苯自动熔化。

[题 17] 有 1mol、–20°C 的过冷水，在绝热容器中部分凝结成 0°C 的冰、水两相共存的平衡系统。计算此过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 与 ΔG。已知在 0°C 时冰的熔化焓 $\Delta_{\mathrm{fus}}H$ 为 6009J · mol^{-1}。在 25°C 时，水与冰的熵值分别为 69.96 与 39.33 J · mol^{-1} · K^{-1}；水与冰的平均恒压热容分别为 75.3 与 36.0 J · mol^{-1} · K^{-1}。假设系统的体积 $V_1=V_2$，下标 1 为系统初态，2 为终态。

解　首先要确定多少水结成了冰。为此设有 x mol 的冰生成。为求 x 设计如下过程：



由以上过程可知：$\Delta H_1 = -\Delta H_2$，即

$$\overline{C}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l}) \cdot \Delta T = -[x(-\Delta_{\mathrm{fus}} H)]$$

$$x = \frac{\overline{C}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l}) \cdot \Delta T}{\Delta_{\mathrm{fus}} H} = \left[\frac{75.3 \times 20}{6009}\right]\mathrm{mol} = 0.25\mathrm{mol}$$

因过程绝热，故有：　　$\Delta H=0$，　$Q=0$

又因 $V_1=V_2$，故有：

$$W = 0, \quad \Delta U = Q + W = 0, \quad \Delta S = S_2 - S_1$$

$$S_2 = xS\,(273\mathrm{K, s}) + (1-x)S(273\mathrm{K, l})$$

$$= x\left[S(298\mathrm{K, s}) + \overline{C}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{s}) \ln \frac{T_2}{T_1}\right] + (1-x)\left[S(298\mathrm{K, l}) + \overline{C}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l}) \ln \frac{T_2}{T_1}\right]$$

$$= \left[0.25\left(39.33 + 36.0 \ \ln\frac{273}{298}\right)\right.$$

$$\left. + (1-0.25)\left(69.96 + 75.3 \ \ln\frac{273}{298}\right)\right] \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$= 56.57\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$S_1 = S(253\mathrm{K,l}) = S(298\mathrm{K,l}) + \overline{C}_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l}) \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \left[69.96 + 75.3 \ \ln\frac{253}{298}\right]\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} = 57.64\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = -1.07\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1) = T_1S_1 - T_2S_2$$

$$= [253.2 \times 57.64 - 273.5 \times 56.57]\ \mathrm{J} = -877.4\mathrm{J}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta\,(TS) = T_1S_1 - T_2S_2 = -877.4\mathrm{J}$$

[题 18] 计算在 327°C，100kPa 下，石膏脱水反应

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) \longrightarrow CaSO_4(s) + 2H_2O(g)$$

的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 与ΔG。

已知各物质在 25°C 时的数据如下：

物质	$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ·mol^{-1})	$S_m^\ominus$ (J·mol^{-1}·K^{-1})	$\overline{C}_{p,m}$ (J·mol^{-1}·K^{-1})
$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$	–2021.12	193.97	186.20
$CaSO_4(s)$	–1432.68	106.70	99.60
$H_2O(g)$	–241.83	188.72	33.58

解 题中所求为 327°C 时的各量，可先求出 25°C 时的ΔH与ΔS。再计算 327°C 时的ΔH 与ΔS。

$$\Delta H(298\text{K}) = 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g) + \Delta_f H_m^\ominus(CaSO_4,s) - \Delta_f H_m^\ominus(CaSO_4 \cdot 2H_2O,s)$$

$$= [2\times(-241.83)+(-1432.68)-(-2012.21)]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 104.78\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S(298\text{K}) = 2S_m^\ominus(H_2O,g) + S_m^\ominus(CaSO_4,s) - S_m^\ominus(CaSO_4 \cdot 2H_2O,s)$$

$$=[2\times 188.72+106.70-193.97]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=290.17\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta C_p = 2\overline{C}_{p,m}(H_2O,g) + \overline{C}_{p,m}(CaSO_4,s) - \overline{C}_{p,m}(CaSO_4 \cdot 2H_2O,s)$$

$$=[2\times 33.58+99.60-186.20]\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-19.44\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H(600\text{K})=\Delta H(298\text{K})+\Delta C_p \Delta t$$

$$=[104.78+(-19.44)(327-25)\times 10^{-3}]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=98.91\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

因过程恒压，且 $W'=0$，故

$$Q = \Delta H(600\text{K}) = 98.91\text{kJ}$$

$$\Delta S(600\text{K}) = \Delta S(298\text{K}) + \Delta C_p \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$=\left[290.17+(-19.44)\ln\frac{600}{298}\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 276.6\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$W=-p\Delta V=-p(V_{产物}-V_{反应物})\approx -pV_m(H_2O,g)$$
$$=-2RT=-9.98\text{kJ}$$
$$\Delta U(600\text{K})=Q+W=88.93\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta A(600\text{K})\ =\Delta U(600\text{K})-T\Delta S(600\text{K})=-77.09\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta G(600\text{K})\ =\Delta H(600\text{K})-T\Delta S(600\text{K})=-67.11\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题 19] 计算在 1000°C、100kPa 时石灰石分解反应

$$CaCO_3(s)\longrightarrow CaO(s)+CO_2(g)$$

的 $\Delta_r G_m^\ominus(1273\text{K})$。已知 25°C 时 $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})=178.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})=160.8\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。$CaCO_3(s)$、$CaO(s)$、$CO_2(g)$的 $C_{p,m}$ 与 T 的关系分别为：

$$C_{p,m}[CaCO_3(s)]=104.52+21.92\times10^{-3}T-25.94\times10^5T^{-2}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$C_{p,m}[CaO(s)]=48.83+4.52\times10^{-3}T-6.53\times10^5T^{-2}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$
$$C_{p,m}[CO_2(g)]=44.14+9.04\times10^{-3}T-8.54\times10^5T^{-2}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

解 因是恒温过程，故有：

$$\Delta_r G_m^\ominus(1273\text{K})=\ \Delta_r H_m^\ominus(1273\text{K})\ -T\Delta_r S_m^\ominus(1273\text{K})$$
$$\Delta C_p=-11.55-8.36\times10^{-3}T+10.87\times10^5T^{-2}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1273\text{K})=\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})+\int_{298}^{1273}\Delta C_p\text{d}T$$
$$=178.2\times10^3+\int_{298}^{1273}(-11.55-8.36\times10^{-3}T+10.87\times10^5T^{-2})\text{d}T$$
$$=\left[178200-11.55(1273-298)-\frac{1}{2}\times8.36\times10^{-3}(1273^2-298^2)\right.$$
$$\left.-10.87\times10^5\left(\frac{1}{1273}-\frac{1}{298}\right)\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=163.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(1273\text{K})=\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})+\int_{298}^{1273}\Delta C_p\frac{\text{d}T}{T}$$

$$=\left[160.8-11.55\ln\frac{1273}{298}-8.36\times10^{-3}(1273-298)\right.$$

$$\left.+\frac{10.87}{2}\times10^{5}\left(\frac{1}{1273^{2}}-\frac{1}{298^{2}}\right)\right]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}=130.11\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}(1273\text{K})=\left(163.3-1273\times130.11\times10^{-3}\right)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-2.33\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题 20] 已知在 25°C，100kPa 下反应

$$\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Cl_2(g)\longrightarrow HCl(g)$$

的反应焓ΔH(298K)= − 92.307kJ，反应的吉氏函数变ΔG(298K)= −95.265kJ。求ΔG与 T 的关系式。并计算反应在 1600K 进行时的ΔG(1600K)? 已知各物质 $C_{p,m}$与 T 的关系分别为：

$$C_{p,m}(H_2)=27.28+3.26\times10^{-3}T+0.502\times10^{5}T^{-2}\,(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$C_{p,m}(Cl_2)=36.69+1.05\times10^{-3}T+1.84\times10^{5}T^{-2}\,(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$C_{p,m}(HCl)=26.53+4.60\times10^{-3}T+1.09\times10^{5}T^{-2}\,(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

解 此题可用吉布斯–亥姆霍兹方程计算：

$$\Delta C_p=-5.46+2.45\times10^{-3}T-0.081\times10^{5}T^{-2}$$

应用基尔霍夫公式$\Delta_r H(T)=\Delta H_0+\int_\Delta C_p\,dT$，代入$\Delta C_p$，积分后得：

$$\Delta H=\Delta H_0-5.46T+1.23\times10^{-3}T^2+8.1\times10^{3}T^{-1}$$

代入 T=298.2K 时的ΔH(298K)= −92.307kJ，得：

$$\Delta H_0=-90816\text{J}$$

$$\Delta H=-90816-5.46T+1.23\times10^{-3}T^2+8.1\times10^{3}T^{-1}$$

故，代入吉-亥方程$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right]_p=\frac{\Delta H}{T^2}$中，有：

$$d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)=-\frac{\Delta H}{T^2}dT=\left(-\frac{8.1\times10^{3}}{T^3}+\frac{90816}{T^2}+\frac{5.46}{T}-1.23\times10^{-3}\right)dT$$

积分后得：

$$\frac{\Delta G}{T}=\frac{4.05\times10^{3}}{T^{2}}-\frac{90816}{T}+5.46T\ln T-1.23\times10^{-3}T+I$$

当 $T=298.2\text{K}$ 时，$\Delta G=-95.265\text{kJ}$，代入上式后可得积分常数 $I=-45.68$，故ΔG 与 T 的关系为：

$$\Delta G=\frac{4.05\times10^{3}}{T}-90816+5.46T^{2}\ln T-1.23\times10^{-3}T^{2}-45.68T$$

将 T=1600K，代入上式得：

$$\Delta G(1600\text{K})=-102.6\text{kJ}$$

[题 21] 证明：$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$

证 由定义式 $C_V=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 可得：

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V \quad (1)$$

将 $dU=TdS-pdV$ 在恒温下用 dV 除之，得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p$$

将$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ 代入上式，得：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

将上式代入式(1)，有：

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\right\}_V=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V+T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V-\left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_V$$

$$=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

[题 22] 证明：$\left(\frac{\partial A}{\partial U}\right)_V=-\frac{S}{C_V}$

证 将定义式 $A=U-TS$ 微分，得：

$$dA=dU-TdS-SdT$$

在恒容下用 dU 除之，有：

$$\left(\frac{\partial A}{\partial U}\right)_V=1-T\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V-S\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \tag{1}$$

由 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T$ 得：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V=\frac{1}{T} \tag{2}$$

由 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=C_V$ 得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V=\frac{1}{C_V} \tag{3}$$

将式(2)、(3)都代入式(1)，得：

$$\left(\frac{\partial A}{\partial U}\right)_V=1-T\times\frac{1}{T}-S\times\frac{1}{C_V}=-\frac{S}{C_V}$$

[题 23] 证明：$dS=C_p\frac{dT}{T}-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$

证 设 $S=f(T,\ p)$，微分，得：

$$dS=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \tag{1}$$

因 $dH=TdS+Vdp$ 在恒压下为 $dH=TdS=C_pdT$，故可得：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{C_p}{T}$$

将上式与 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 一并代入式(1)，可得：

$$dS=\frac{C_p}{T}dT-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

[题 24] 证明：$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left[p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$；对理想气体，则为$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=0$。

证　设 $U=f(T,\ V)$，微分，得：

$$\mathrm{d}U=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\mathrm{d}V$$

在恒定内能下以 $\mathrm{d}V$ 除之，得：

$$0=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

即

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=-\frac{(\partial U/\partial V)_T}{(\partial U/\partial T)_V}=-\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

将题 21 已证明的$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$ 代入上式，有：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left[p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right]$$

若为理想气体，则有 $pV=nRT$，$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{nR}{V}$，故

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=\frac{1}{C_V}\left(p-T\times\frac{nR}{V}\right)=\frac{1}{C_V}(p-p)=0$$

由以上四道证明题可看出，对此类证明题的入手，有三种情况。其一是从定义式入手。其二是假设一函数与某两变量有关。再微分之。其三是从热力学基本方程入手。具体采用哪种，视题而定。

[题 25] 用热力学原理证明在 100°C，202.65kPa 时水比水蒸气稳定。

证　所谓水比水蒸气稳定，就是在此条件下，水蒸气能自动凝结成水。故这是一个恒温恒压下相变过程的方向问题，要判别

此方向可用吉氏函数判据。为此设计以下恒温循环：

$$\begin{array}{ccc} H_2O(l,\ 202.65\ kPa) & \xrightarrow{\Delta G} & H_2O(g,\ 202.65kPa=p_1) \\ ①\downarrow & (恒温在\ 100℃) & \uparrow③ \\ H_2O(l,\ 101.325kPa) & \xrightarrow[②]{} & H_2O(g,\ 101.325kPa=p_2) \end{array}$$

由热力学基本方程 $dG = -SdT+Vdp$，在恒温下，有 $dG=Vdp$，则 $\Delta G = \int Vdp$，将其用于以上循环，有：

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V(l)dp + 0 + \int_{p_2}^{p_1} V(g)dp$$

$$= \int_{p_2}^{p_1} [V(g) - V(l)]dp = [V(g) - V(l)](p_1 - p_2)$$

因为 $V(g)>V(l)$， $p_1>p_2$，$\Delta G>0$，故在 100°C，202.65kPa 时，水不会自动气化，而只可能是水蒸气自动凝结，即水比水蒸气稳定。

[题 26] 用热力学原理证明在-10°C，101.325kPa 时，冰比水稳定。

证：同上题一样可用ΔG 来判别在此条件下冰与水的相变方向。为此设计以下恒压循环：

$$\begin{array}{ccc} H_2O(l,\ -10℃) & \xrightarrow{\Delta G} & H_2O(s,\ -10℃=T_1) \\ ①\downarrow & (恒压\ 101.325kPa) & \uparrow③ \\ H_2O(l,\ 0℃) & \xrightarrow[②]{} & H_2O(s,\ 0℃=T_2) \end{array}$$

由 $dG= -SdT+Vdp$ 知，恒压下，$dG=-SdT$，则 $\Delta G = \int -SdT$。用于以上的循环，有：

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = \int_{T_1}^{T_2} -S(l)dT + 0 + \int_{T_2}^{T_1} -S(s)dT$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} [S(s) - S(l)]dT = [S(s) - S(l)](T_2 - T_1)$$

因为 $S(l)>S(s)$，$T_2>T_1$，故有 $\Delta G<0$，所以在-10°C，101.325kPa 时水能自动结冰，也就是冰比水稳定。

[题 27] 证明：若某化学反应的反应焓ΔH 与 T 无关，则该

反应的反应熵变ΔS也与T无关 。

证：由$\left[\dfrac{\partial(\Delta H)}{T}\right]_p = \Delta C_p$可知，当$\Delta H$与$T$无关时，有$\Delta C_p$=0的结论。又由$\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \int \Delta C_p \dfrac{\mathrm{d}T}{T}$可知，当$\Delta C_p$=0时，$\Delta S(T_2)$=$\Delta S(T_1)$，故$\Delta S$与$T$无关。

[题 28] 在 0°C，101.325kPa 下，冰的熔化焓为 6009J·mol^{-1}，冰与水的摩尔体积分别为19.625×10^{-6}与$18018\times10^{-6}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$。(1)计算冰的熔点随压力的变化量，(2)计算在 1500 × 101325 Pa 下水的凝固点。

解 (1) 由克拉佩龙方程，有

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p} = \frac{T\Delta V_\mathrm{m}}{\Delta H_\mathrm{m}} = \left[\frac{273.2\times(18.018-19.652)\times10^{-6}}{6009}\right]\mathrm{K\cdot Pa^{-1}}$$

$$= -7.429\times10^{-8}\mathrm{K\cdot Pa^{-1}}$$

计算结果表明，压力升高 1 Pa，冰的熔点就下降7.429×10^{-8}K。

(2) 1500 × 101325 Pa 下水的凝固点：

$$T_\mathrm{f} = \left[273.2 + (-7.429\times10^{-8}\times1500\times101325)\right]\mathrm{K}$$

$$= (273.2-11.29)\mathrm{K} = 261.91\,\mathrm{K} = -11.29^\circ\mathrm{C}$$

[题 29] 水的正常沸点为 100°C，气化焓为 40.64kJ · mol^{-1}。

(1) 计算在 90°C 时水的饱和蒸气压。(2)当外压力为 94659Pa 时，水的沸点。

解 (1)用克–克方程，有：

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_\mathrm{m}(T_2-T_1)}{RT_1T_2}$$

$$\ln\{p_2\} = \ln\{p_1\} + \frac{\Delta H_\mathrm{m}(T_2-T_1)}{RT_1T_2}$$

$$= \ln101325 + \frac{40.64\times10^3(363.2-373.2)}{8.314\times373.2\times363.2} = 11.169$$

$$p_2 = 70898\ \mathrm{Pa}$$

(2) $T_2 = \dfrac{\Delta H T_1}{\Delta H - RT_1 \ln \dfrac{p_2}{p_1}}$

$$= \frac{40.64\times10^3\times373.2}{40.64\times10^3 - 8.314\times373.2\times\ln\dfrac{94659}{101325}} = 371.27\text{K} = 98^\circ\text{C}$$

[题 30] 某液体的蒸气压与温度的经验关系式为：

$$\ln\{p\} = \frac{A}{T} + B\lg T + C$$

式中，A，B，C 为经验常数，求摩尔气化焓$\Delta_{vap}H_m$与 T 的关系。

解 将题给经验关系式改写成：

$$\ln\{p\} = 2.303\frac{A}{T} + B\ln T + 2.303C$$

故有：
$$\frac{d\ln\{p\}}{dT} = -\frac{2.303A}{T^2} + \frac{B}{T} = \frac{R(-2.303A + BT)}{RT^2}$$

将此式与$\dfrac{d\ln\{p\}}{dT} = \dfrac{\Delta H_m}{RT^2}$比较，可得：

$$\Delta_{vap}H_m = R(-2.303A + BT)$$

由此结果可看出气化焓也随温度变化而变化。

习 题 精 粹

1．试问下列过程中，ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 与ΔG 何者为零。

(1) 理想气体的卡诺循环；

(2) 实际气体的节流膨胀；

(3) 理想气体向真空膨胀；

(4) 液态水在 100°C，101.325kPa 下气化；

(5) H_2(g)与 O_2(g)在绝热容器中反应生成 H_2O；

(6) 水在 0°C，101.325kPa 下结为冰；

(7) CO_2(g)绝热可逆膨胀。

2．已知在 25°C 与 100kPa 下，反应

$$HCl(g) \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$$

的反应热 Q=92.30kJ，所以此反应的

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{92.30\times10^3}{298.2} = 310\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

因为ΔS>0，所以此反应在 25°C 时能自发进行。请指出上列叙述及结论中的错误。

3．判断下列各恒温恒压过程的熵值是增加还是减少。(提示：从熵的统计意义去考虑。)

(1) NaCl 固体溶于水；

(2) HCl(g)溶于水生成盐酸；

(3) $NH_2COONH_4(s) \longrightarrow 2NH_3(g) + CO_2(g)$

(4) 水溶液中，$Ag^+ + 2NH_3(g) \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+$

(5) $PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$

(6) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$

4．10mol 理想气体由 200dm³，303975Pa 膨胀至 400dm³，101325Pa，计算此过程的ΔS。已知 $C_{p,\text{m}}$=50.21 J • mol⁻¹ • K⁻¹。

5．计算 1 mol 过冷水在−10°C，101.325kPa 下凝结成冰时的ΔS、$\Delta S_{环}$、$\Delta S_{隔}$。已知冰的熔化焓为 333.8J • g⁻¹。

6．在 25°C 时，气态丙酮的 $S_\text{m}^\ominus(298\text{K}) = 294.9\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，它的 $C_{p,\text{m}} = 22.47 + 201.8\times10^{-3}T - 63.5\times10^{-6}T^2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。计算 1000K 时气态丙酮的 $S_\text{m}^\ominus(1000\text{K})$。

7．在常压下加热 1mol 水，使其从 0°C 变到 100°C 时的水蒸气，计算熵变化。已知水的 $\overline{C}_{p,\text{m}}(\text{l}) = 75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，气化焓$\Delta_{\text{vap}}H$=40.64kJ • mol⁻¹。

8．计算 5kg、80°C 的水和 10kg、20°C 的水在绝热容器里混合过程的熵变化。(所需数据见前面第 7 题。)

9．向盛有 1kg、80°C 水的绝热容器里投入 10g、−10°C 的冰，求平衡后系统的ΔS。(数据见前面的题。)

10．1mol 固态碘从 25°C，100kPa 转变成 184°C，100kPa 的碘蒸气，计算熵变ΔS 与 184°C 时碘蒸气的标准熵。已知固体碘在熔点(113.6°C)时的熔化焓为 15.658 kJ・mol^{-1}；在 25~113.6°C 温度范围内热容的经验式为 $C_{p,m}(s) = 54.68 + 13.43 \times 10^{-4}(t-25)$J・mol^{-1}・K^{-1}。液体碘在沸点(184°C)时的气化焓为 25.522kJ・mol^{-1}；其平均热容 $\overline{C}_{p,m}(l) = 79.59$J・mol^{-1}・K^{-1}。

11．已知乙烯在 25°C 时的标准熵为 219.4 J・mol^{-1}；热容与温度的关系为 $C_{p,m}= 4.196 +154.59 \times 10^{-3}T-81.09 \times 10^{-6}T^2$ J・mol^{-1}・K^{-1}。计算它在 1000K 时的标准熵。

12．计算 25°C，101.325kPa 下，1mol 液态水变成同温同压下水蒸气时过程的ΔG。并判断此过程是否自发。已知水在 25°C 时的饱和蒸气压为 3168Pa。(提示：可设计一恒温变压的四步循环进行计算。)

13．已知氢气在 25°C 时的标准熵为 130.6J・mol^{-1}・K^{-1}，热容 $C_{p,m}$=28.87 J・mol^{-1}・K^{-1}，把 0°C，100kPa 下的氢气 10dm^3 经绝热可逆压缩至 1dm^3，计算终态温度与压力，并计算此过程的ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 与ΔG。

14．已知过冷的液体二氧化碳在−59°C 时的饱和蒸气压为 4.66×10^5Pa，在此温度下固体二氧化碳的蒸气压为 4.39×10^5Pa。计算 1 mol 液体二氧化碳在−59°C 下凝固时的ΔG。

15．一系统经等压可逆过程从 p_1=100kPa，V_1=3dm^3，T_1=400K 变为 p_2=100kPa，V_2 = 4dm^3，T_2 = 700K。计算此系统的ΔU、ΔH、ΔS、ΔA、ΔG 以及过程的 Q 与 W。已知该系统的 C_p=83.68J・K^{-1}，初态时系统的熵为 125.52J・K^{-1}。

16．已知苯的正常沸点为 80.1°C。(1)计算 1 mol 苯在正常沸点下气化时的 W、Q、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 与ΔG。已知在此条件的气化焓为 395J・g^{-1}。(2)若 1mol 苯在 80.1°C，100kPa 时向真

空气化成同温同压下的蒸气，计算此过程的 W、Q、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 与ΔG。

17．在 25°C，100kPa 下，0.5mol 氧气与 0.5mol 氮气混合，计算此过程的ΔH、ΔS、ΔG 及ΔV。设气体为理想气体。

18．在 25°C，100kPa 下，若使 1mol 铅与醋酸铜溶液在可逆情况下反应，可得电功 91838.8 J，同时放热 213635.0 J，试计算此过程的ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 与ΔG。[提示：此过程为可逆过程，所做电功为最大非体积功，由 $-\Delta G \geqslant -W'$ 知，此电功正好等于系统吉氏函数的减少量，故由此可得ΔG。此过程中的热为可逆热。即 $Q = T\Delta S$，由此可得ΔS，又因过程恒温，故由$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = \Delta G + Q_r$，得$\Delta H$，又由$\Delta U = Q + W$，得$\Delta U$，最后可由$-\Delta A \geqslant -W$ 得ΔA。]

19．在ΔC_p 为常数的情况下，请推出一个吉氏函数变随温度变化的计算公式。用此公式计算合成氨反应：$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$在 500K 与 1000K 时的$\Delta G$。已知此反应的$\Delta C_p=0$，在 25°C 时此反应的$\Delta_r H= -92.38$ kJ，$\Delta_r G= -33.26$ kJ。由此计算结果说明此反应在常温常压下能否自发进行？当温度升高时对合成氨是否有利。(提示：将基尔霍夫公式代入吉布斯–亥姆霍兹方程中积分即可得$\Delta G = f(T)$的表达式。)

20．已知水和冰的密度分别为 999.9 和 916.8 $kg \cdot m^{-3}$，冰的熔化焓为 333.8 $kJ \cdot kg^{-1}$，计算在 − 0.35°C 的气温下要使冰熔化需施加的最小的压力是多少？

21．环己烷的正常沸点为 80.75°C，在此正常沸点下，它的气化焓为 358.2 $J \cdot g^{-1}$。其液态和气态的密度分别为 719.9 和 2.9 $kg \cdot m^{-3}$。计算：(1)环己烷在正常沸点时 $\frac{dp}{dT}$ 的近似值(忽略液体体积)和精确值(考虑液体体积)；(2)估计在 9.866×10^4 Pa 下的沸点；(3)应将压力降到多少，可使环己烷在 25°C 时沸腾。

22．已知 $HNO_3(l)$在 0°C 与 100°C 时的蒸气压分别为 1920×10^5 和 1.7092×10^5 Pa，计算：(1)$HNO_3(l)$在此温度范围内的摩尔

气化焓，(2)HNO_3(l)的正常沸点。

习题精粹解答

1．(1) 因在循环过程中状态函数值不变，故ΔU=0，ΔH=0，ΔS=0，ΔA=0，ΔG=0。

(2) 此为恒焓过程：ΔH=0。

(3) 此理想气体恒温过程：ΔU=0，ΔH=0。

(4) 此为恒温恒压可逆相变：ΔG=0。

(5) 此为绝热恒容过程：ΔU=0。

(6) 此为可逆相变：ΔG=0。

(7) 此为恒熵过程：ΔS=0。

2．错，①Q 不是可逆热，不能用它计算ΔS。②ΔS 作判据的条件是隔离系统，题中的ΔS 只是系统的，不能作判据，因它不包含环境的熵变，故结论是错的。

3．从熵的统计意义，即熵是系统混乱程度去考虑可知：(1)熵增加；(2)减少；(3)增加；(4)减少；(5)增加；(6)减少。

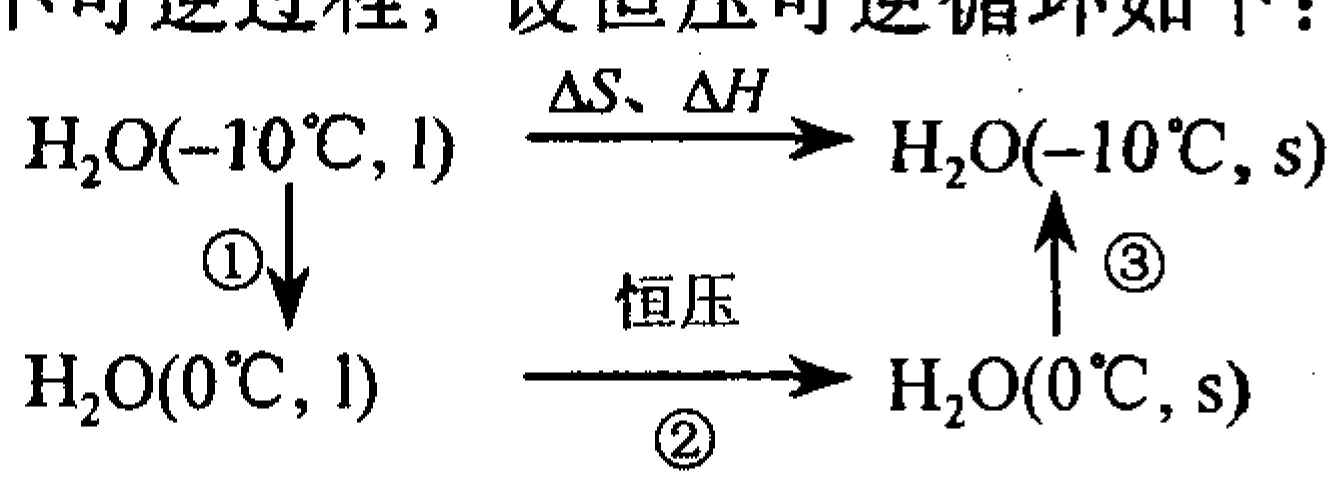
4．10mol 理想气体所经历的过程为：

$$\begin{matrix} p_1=303975\text{Pa} & & p_2=101325\text{Pa} \\ V_1=200\ \text{dm}^3 & \longrightarrow & V_2=400\ \text{dm}^3 \\ T_1=? & & T_2=? \end{matrix}$$

由上过程可知，它的 p、V、T 均发生了改变，可用下式计算ΔS，并注意 $C_{V,\text{m}}=C_{p,\text{m}}-R$：

$$\Delta S = nC_{V,\text{m}}\ln\frac{p_2}{p_1} + nC_{p,\text{m}}\ln\frac{V_2}{V_1} = -112.2\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

5．此为不可逆过程，设恒压可逆循环如下：



$$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3=mC_p(\mathrm{l})\ln\frac{T_2}{T_1}+\frac{m\Delta_{\mathrm{fus}}H}{T_2}+mC_p(\mathrm{s})\ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$=\left[18\times4.184\ \ln\frac{273}{263}+\frac{-18\times333.8}{273}+18\times2.092\ \ln\frac{263}{273}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$=-20.6\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta H=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3$$

$$=mC_p(\mathrm{l})(T_2-T_1)+m\Delta_{\mathrm{fus}}H+mC_p(\mathrm{s})(T_1-T_2)=5631.84\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S_{环}=\frac{\Delta H}{T_1}=21.4\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{隔}=0.8\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

6. $S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(1000\mathrm{K})=S_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\mathrm{K})+\int_{298}^{1000}C_{p,\mathrm{m}}\frac{\mathrm{d}T}{T}$

$$=434.9\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

7. 1 mol 水的变化过程如下：

$$水(0°\mathrm{C})\longrightarrow水(100°\mathrm{C})\longrightarrow水气(100°\mathrm{C})$$

查得水的平均热容 $\overline{C}_p(\mathrm{l})=4.184\mathrm{J\cdot g^{-1}}$ 及在 100°C 时的气化焓：

$$\Delta_{\mathrm{vap}}H=40.67\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}。$$

$$\Delta S=m\overline{C}_p(\mathrm{l})\ln\frac{T_2}{T_1}+\frac{\Delta_{\mathrm{vap}}H}{T_2}=132.54\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

8. 先求终态温度，设为 T，查得 $\overline{C}_p(\mathrm{l})=4.184\mathrm{J\cdot g^{-1}}$，故

$$5000\times4.184(353-T)=10000\times4.184(T-293)$$

解得： $T=313\mathrm{K}$

$$\Delta S=\left[5000\times4.184\ \ln\frac{313}{353}+10000\times4.184\ \ln\frac{313}{213}\right]\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$=246.8\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

9. 已知水与冰的热容分别为 75.3 和 36.0J・mol^{-1}・K^{-1}，冰的熔化焓为$\Delta_{\mathrm{fus}}H$=6009.7J・mol^{-1}。先求终态温度，设为 t°C，则

$$\frac{1000}{18}\times75.3(80-t)=\frac{10}{18}[36.0\times10+6009.7+75.3(t-0)]$$

解得： $t = 78.37°C$

$$\Delta S = \left[\frac{1000}{18} \times 75.3 \ln \frac{351.52}{353} \right.$$

$$\left. + \frac{10}{18}\left(36.0 \ln \frac{273}{263} + \frac{6009.7}{273} + 75.3 \ln \frac{351.52}{273} \right) \right] \mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

$$= 4.19\mathrm{J \cdot K^{-1}}$$

10．碘在 100kPa 下从 25°C 时的固态变到 184°C 时的气态的过程如下：

$$\underset{25℃}{I_2(s)} \longrightarrow \underset{113.6℃}{I_2(s)} \longrightarrow \underset{113.6℃}{I_2(l)} \longrightarrow \underset{184℃}{I_2(l)} \longrightarrow \underset{184℃}{I_2(g)}$$

将 $C_p(s)=54.68+13.43 \times 10^{-4}(t-25)$化成：

$$C_p(s)=54.68+13.43 \times 10^{-4}(T-298)$$

$$\Delta S = \int_{298}^{386.75} C_p(s) \frac{dT}{T} + \frac{15.658 \times 10^3}{386.75} + 79.59 \ln \frac{457.15}{386.75} + \frac{25.522 \times 10^3}{457.15}$$

$$= 124.6\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

查得：25°C 时，$I_2(s)$的标准熵为：

$$S_m^\ominus(298K, I_2, s) = 116.14\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

在 184°C 时，$I_2(g)$的标准熵为：

$$S_m^\ominus(457K, I_2, g) = S_m^\ominus(298K, I_2, s) + \Delta S = 240.74\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

11． $S_m^\ominus(1000K) = S_m^\ominus(298K) + \int_{298}^{1000} C_p \frac{dT}{T}$

$$= 219.4 + \int_{298}^{1000} (4.196 + 154.59 \times 10^{-3} T - 81.09 \times 10^{-6} T^2) \frac{dT}{T}$$

$$= 296\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

12．此为不可逆过程，设一恒温可逆循环如下：

H_2O(l, 101325Pa) $\xrightarrow{\Delta G}$ H_2O(g, 101325Pa)

①↓　　恒温　　↑③

H_2O(l, 3168Pa) $\xrightarrow[②]{}$ H_2O(g, 3168Pa)

把 25°C 时的水蒸气看成是理想气体。

此过程中①为液体水的恒温变压过程。因压力改变不多，故可知$\Delta G_1=0$。

②为恒温恒压的可逆相变，故ΔG_2=0。

③为理想气体的恒温压缩过程，$\Delta G_3=nRT\ln\dfrac{p_2}{p_1}$，故

$$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3=\Delta G_3=nRT\ln\frac{p_2}{p_1}=8585\text{J}$$

因为ΔG>0，所以过程不能自发进行。

13. 设氢气为理想气体，则

$$C_{V,\text{m}}=C_{p,\text{m}}-R=20.56\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{，}\quad \gamma=\frac{C_{p,\text{m}}}{C_{V,\text{m}}}=1.4$$

$$T_2=T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}=273\times\left(\frac{10}{1}\right)^{1.4-1}=685.7\text{K}$$

$$n=\frac{p_1V_1}{RT_1}=0.4464\text{mol}$$

$$p_2=\frac{nRT_2}{V_2}=2.55\times10^6\text{Pa}$$

$$\Delta U=nC_{V,\text{m}}\Delta T=3.78\text{kJ}$$

$$\Delta H=nC_{p,\text{m}}\Delta T=5.319\text{kJ}$$

$$\Delta S=0$$

$$S_1=S_{\text{m}}^{\ominus}(273\text{K})=S_{\text{m}}^{\ominus}(298\text{K})+C_p\ln\frac{T_1}{T_2}$$

$$=\left[130.6+28.87\ln\frac{273}{298}\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=128.1\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta A=\Delta U-\Delta(TS)=\Delta U-(S_1\Delta T+T_2\Delta S)=\Delta U-S_1\Delta T=-19.81\text{kJ}$$

$$\Delta G=\Delta H-S_1\Delta T=-18.28\text{kJ}$$

14. 此为不可逆过程，设计一恒温在−59°C 下的可逆循环过程如下：

$$\begin{array}{ccc} CO_2\,[\mathrm{l}, p^*(\mathrm{l})] & \xrightarrow{\Delta G} & CO_2\,[\mathrm{s}, p^*(\mathrm{s})] \\ ①\downarrow & \text{恒温} & \downarrow③ \\ CO_2\,[\mathrm{g}, p^*(\mathrm{l})] & \xrightarrow[②]{} & CO_2\,[\mathrm{g}, p^*(\mathrm{s})] \end{array}$$

由以上循环可知，①、③均为恒温恒压下的可逆相变过程，即ΔG_1=0，ΔG_3=0。②则为理想气体的恒温膨胀过程，即

$$\Delta G_2 = nRT\ln\frac{p^*(\mathrm{s})}{p^*(\mathrm{l})}$$

故
$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = \Delta G_2 = nRT\ln\frac{p^*(\mathrm{s})}{p^*(\mathrm{l})} = -105.06\mathrm{J}$$

15. 此为恒压过程

$W = -p\Delta V = \left[-101325\times(4-3)\times10^{-3}\right]\mathrm{J} = -101.3\mathrm{J}$

$\Delta H = C_p\Delta T = \left[20\times4.184\times(700-400)\right]\mathrm{J} = 25104\mathrm{J}$

$Q = \Delta H = 25104\mathrm{J}$

$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - p\Delta V = \Delta H + W = 25003\mathrm{J}$

$\Delta S = C_p\ln\frac{T_2}{T_1} = 46.83\mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (S_1\Delta T + T_2\Delta S) = -45333\ \mathrm{J}$

16. (1) 此为恒温恒压下的可逆相变过程，即

$$C_6H_6\,(\mathrm{l,1atm}) \xrightarrow[80.1°\mathrm{C}]{p=1\mathrm{atm}} C_6H_6\,(\mathrm{g,1atm})$$

$$W_1 = -p\Delta V = -pV(\mathrm{g}) = -RT = -2937\mathrm{J}$$

$$Q_1 = mC_p = 78\times395 = 30810\ \mathrm{J}$$

$$\Delta H_1 = Q_1 = 30810\ \mathrm{J}$$

$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = 27873\ \mathrm{J}$$

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta H_1}{T} = 87.22\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta A_1 = \Delta U_1 - T\Delta S_1 = -2937\ \mathrm{J}$$

$$\Delta G_1 = 0$$

(2) 此为不可逆相变，过程如下：

$$C_6H_6\ (l,1\ atm) \xrightarrow[80.1°C]{p_e=0} C_6H_6\ (g,1\ atm)$$

由此过程可看出，它的初终状态与过程(1)的相同，故状态函数的改变量均与过程(1)的相同，即

$$\Delta U_2 = 27873\ J,\ \ \Delta H_2 = 30810\ J$$

$$\Delta S_2 = 87.22\ J,\ \Delta A_2 = -2937\ J,\ \ \Delta G_2 = 0$$

因是向真空蒸发，系统不做功，故有：

$$W_2 = 0,\quad Q_2 = \Delta U_2 = 27873\ J$$

17. 此为理想气体的恒温恒压混合过程，故

$$\Delta H = 0,\ \ \Delta V = 0$$

$$\Delta S = -nR\sum y_i \ln y_i = 5.76 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S = 1717\ J$$

18. 由题知，此电功即为非体积功 W'，它又是在可逆条件下所做的，故有：

$$\Delta G = -W' = -91838.8\ J$$

过程所放的热为可逆热：

$$Q_r = T\Delta S$$

故

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = 716.9 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 121796 J$$

此可逆恒温过程所做的总功也是 W'，故有：

$$\Delta A = -W_{总} = -W' = -91838.8 J$$

$$\Delta U = \Delta A + T\Delta S = 121796 J$$

19. 由题中条件即可得：

$$\Delta G(500K) = 6.815kJ > 0,\ \ \Delta G(1000K) = 106KJ > 0$$

又知$\Delta G(298K)<0$，在此温度已能自发，所以升温是不利的。

20. 由克拉佩龙方程，有：

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V}=\frac{333.5\times10^{3}\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{kg}^{-1}}{273.15\text{K}\left(\frac{1}{999.9}-\frac{1}{916.8}\right)\text{m}^{3}\cdot\text{kg}^{-1}}$$

$$=-1.347\times10^{7}\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$p=[(-1.347\times10^{-7})\times(-0.35)]\text{Pa}=4.71\times10^{6}\text{Pa}$$

21. (1) 忽略液体体积时，有：

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H}{T\Delta V}=\frac{\Delta H}{TV(\text{g})}=2932\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}$$

考虑液体体积时，有：

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta H}{T[V(\text{g})-V(\text{l})]}=2947\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 由克-克方程，有：

$$\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta H_{\text{m}}(T_2-T_1)}{RT_1T_2}$$

重排可得：

$$T_2=\frac{T_1\Delta H_{\text{m}}}{\Delta H_{\text{m}}-RT_1\ln p_2/p_1}=\left[\frac{84\times358.2\times353.9}{84\times358.2-8.314\times353.9\ln\frac{98660}{101325}}\right]\text{K}$$

$$=352.98\text{K}=79.83^{\circ}\text{C}$$

(3) 由克-克方程重排可得:

$$\ln\{p_2\}=\ln\{p_1\}+\frac{\Delta H_{\text{m}}(T_2-T_1)}{RT_1T_2}=9.6139$$

$$p_2=1.497\times10^{4}\text{Pa}$$

22. (1) 由克-克方程重排可得：

$$\Delta H_{\text{m}}=\frac{RT_1T_2}{(T_2-T_1)}\ln\frac{p_2}{p_1}=38.04\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 由克–克方程重排可得:

$$T_2=\frac{\Delta H_{\text{m}}T_1}{\Delta H_{\text{m}}-RT_1\ln p_2/p_1}=357.89\text{K}=84.74^{\circ}\text{C}$$

第四章　多组分系统热力学

知识要点

1. 溶液

多组分单相系统是由两种或两种以上物质彼此以分子大小混合而成的均匀系统。按处理方法的不同，可将其分为：

① 混合物：各组分均用同样的标准态和方法处理的多组分均匀系统。

② 溶液：组分要区分为溶剂与溶质，且对二者选用不同的标准态和不同的方法处理的多组分均匀系统。

2. 稀溶液中的两个经验定律

(1) 拉乌尔定律

稀溶液中溶剂 A 的蒸气压 p_A 等于同温度下纯溶剂的蒸气压 p_A^* 与溶液中溶剂的物质的量分数 x_A 的乘积，即 $p_A = p_A^* x_A$ 。若溶质是挥发的，则 p_A 是溶剂在气相中的分压；若溶质是不挥发的，则 p_A 是溶液的蒸气压。若溶液仅由溶剂 A 和溶质 B 组成，则 $(p_A^* - p_A)/p_A^* = x_B$ 。

(2) 亨利定律

在一定温度和平衡状态下，稀溶液中挥发性溶质 B 在气相中的分压 p_B 与其在溶液中的物质的量分数 x_B 成正比，即

$$p_B = k_x x_B$$

式中，k_x 为比例常数，称为亨利常数，单位为 Pa。k_x 在一定温度下只是与溶质、溶剂性质有关的一个常数。若稀溶液的组成用其它方法表示，则亨利定律还有如下形式：

$$p_B = k_x x_B = k_c c_B = k_b b_B$$

且 $k_c = k_x M_A / \rho_A$ ，单位为 $Pa \cdot mol^{-1} \cdot m^3$； $k_b = k_x M_A$ ，单位为 $Pa \cdot mol^{-1} \cdot kg$ 。温度升高，亨利常数增大。应用亨利定律时，溶质在溶液中的分子形态必须与气相中的相同。

同一溶液，若溶剂适用于拉乌尔定律，则挥发性溶质适用于亨利定律。

3. 理想气体的化学势

纯理想气体在一定温度、压力下的化学势 μ^* 为：

$$\mu^*(T,p) = \mu^\Theta(T,p)^\Theta + RT\ln(p/p^\Theta)$$

式中， μ^Θ 是温度为 T，压力为 p^Θ 时纯理想气体的化学势，称为标准化学势，它仅是温度的函数。

理想气体混合物的分子模型与纯理想气体相同，所以理想气体混合物中组分 B 在一定温度 T、压力 p 及组成 x_B （分压 $p_B = px_B$ ）下的化学势 μ_B 应与在 T、 p_B 下组分 B 为纯理想气体的 μ_B 相同，即

$$\mu_B(T,p,x_B) = \mu_B^\Theta(T,p^\Theta) + RT\ln(p_B/p^\Theta)$$

或

$$\mu_B(T,p,x_B) = \mu_B^\Theta(T,p^\Theta) + RT\ln(p/p^\Theta) + RT\ln x_B$$
$$= \mu_B^*(T,p) + RT\ln x_B$$

显然，理想气体混合物中组分 B 的标准态仍是 T、 p^Θ 下组分 B 为纯理想气体时的状态；而 μ_B^* 则是纯 B 组分在指定 T、p 下的化学势。

4. 非理想气体的化学势——逸度的概念

非理想气体在 T、p 下的逸度 f 及化学势 μ^* 分别为：

$$f = p\gamma$$

$$\mu^*(T,p) = \mu^\Theta(T,p^\Theta) + RT\ln(f/p^\Theta) = \mu^\Theta(T,p^\Theta) + RT\ln(p\gamma/p^\Theta)$$

对比纯理想气体的化学势可知：

① 逸度 f 可看做校正过的压力，具有压力的单位 Pa； γ 相

当于压力的校正因子，称为逸度系数，没有单位，反映非理想气体与理想气体偏离的程度。

② 当$p \to 0$时，非理想气体可视为理想气体，这时$\gamma = 1$，$f = p$。

③ 非理想气体的标准态是温度为 T，压力为$p^{\ominus}$且具有理想气体性质时的假想态。

④ 逸度系数通常用图解积分法和对比状态法求得。

非理想气体混合物中组分 B 在 T、p 时的化学势为：

$$\mu_B(T,p) = \mu_B^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + RT\ln(f_B/p^{\ominus})$$

式中，f_B是组分 B 在 T、p 下的逸度，可由路易斯-兰道尔规则 $f_B = f_B^* x_B$ 求得。f_B^* 是同温同压下纯组分 B 的逸度。

5. 理想液态混合物（理想溶液）

任一组分在全部浓度范围内都符合拉乌尔定律的液态混合物称为理想液态混合物。

理想液态混合物中组分 B 在 T、p、x_B时的化学势为：

$$\mu_B(T,p,x_B) = \mu_B^*(T,p) + RT\ln x_B \approx \mu_B^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + RT\ln x_B$$

其中 $\mu_B^*(T,p) = \mu_B^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + \int_{p^{\ominus}}^{p} V_{m,B}(T,p)\mathrm{d}p$。一般，$p$ 与 $p^{\ominus}$相差不大，积分项可忽略，标准态为 T、$p^{\ominus}$下的纯液体 B 的状态。

理想液态混合物的通性：在恒温恒压下若干种纯液体混合成理想液态混合物的过程中，系统的 V、H、S、G 的变化为$\Delta_{mix}V=0$，$\Delta_{mix}H=0$，$\Delta_{mix}S = -R\sum_B n_B \ln x_B > 0$，$\Delta_{mix}G = RT\sum_B n_B \ln x_B < 0$。对于理想液态混合物，拉乌尔定律与亨利定律没有区别，同时在全部浓度范围内适用。

6. 稀溶液中各组分的化学势

稀溶液中溶剂服从拉乌尔定律，其化学势的表达式及标准态的选择均与理想液态混合物中任一组分的相同。而溶质服从亨利定律，其化学势的表达式及标准态的选择因溶液组成表示法不同

而不同。

① 当组成用物质的量分数x_B表示时，溶质 B 在 T、p 下的化学势为：

$$\mu_B(T,p,x_B)=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B\approx\mu_B^\ominus(T,p^\ominus)+RT\ln x_B$$

式中，μ_B^*为 T、p 下，服从亨利定律的纯 B 的化学势，对应着一假想状态。而$\mu_B^\ominus$则为T、$p^\ominus$下，服从亨利定律的纯 B 的化学势，此状态是用物质的量分数表示溶质组成时溶质 B 的标准态，亦为假想状态。若p与$p^\ominus$相差不大，则$\mu_B^*\approx\mu_B^\ominus$。

② 当组成用质量摩尔浓度b_B表示时，溶质 B 在 T、p 下的化学势为：

$$\begin{aligned}\mu_B(T,p,b_B)&=\mu_B(T,p,b^\ominus)+RT\ln(b_B/b^\ominus)\\&\approx\mu_B^\ominus(T,p^\ominus,b^\ominus)+RT\ln(b_B/b^\ominus)\end{aligned}$$

式中，$b^\ominus=1\,\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，称为标准质量摩尔浓度。此时，溶质 B 的标准状态是在 T、$p^\ominus$下，$b_B=b^\ominus$且服从亨利定律的溶质 B 的状态，为假想状态。

③ 当组成用物质的量浓度c_B表示时，溶质 B 在 T、p 下的化学势为：

$$\begin{aligned}\mu_B(T,p,c_B)&=\mu_B(T,p,c^\ominus)+RT\ln(c_B/c^\ominus)\\&\approx\mu_B^\ominus(T,p^\ominus,c^\ominus)+RT\ln(c_B/c^\ominus)\end{aligned}$$

式中，$c^\ominus=1\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，称为标准物质的量浓度。此时，溶质 B 的标准状态是在 T、$p^\ominus$下，$c_B=c^\ominus$且服从亨利定律的溶质 B 的状态，为假想状态。

7. 稀溶液的依数性

稀溶液的溶剂蒸气压下降、凝固点降低、沸点升高和渗透压的数值，仅与一定量的溶液中溶质的质点数有关，而与溶质的本性无关，称为稀溶液的依数性。主要计算公式如下：

蒸气压下降：$\Delta p=p_A^*-p_A=p_A^*x_B$

凝固点降低：$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$， $K_f = R(T_f^*)^2 M_A / \Delta_{fus} H_{m,A}^{\ominus}$

沸点升高：　$\Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b b_B$， $K_b = R(T_b^*)^2 M_A / \Delta_{vap} H_{m,A}^{\ominus}$

渗透压：　$\Pi V = n_B RT$ 或 $\Pi = c_B RT$

依数性可用来测定计算稀溶液中溶质的摩尔质量。

8. 非理想溶液的活度及活度系数

非理想溶液的溶剂 A 不服从拉乌尔定律，但可将拉乌尔定律修正为：

$$p_A = p_A^* \gamma_A x_A = p_A^* a_A$$

式中，$a_A = \gamma_A x_A$ 称为溶剂 A 的活度，用它代替物质的量分数，就可使非理想溶液中溶剂 A 的化学势的表达式与理想液态混合物的相同。在 T、p、x_A 下，溶剂 A 的化学势为：

$$\mu_A(T,p,x_A) = \mu_A^*(T,p) + RT\ln a_A \approx \mu_A^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + RT\ln a_A$$

对比理想液态混合物可知，a_A 可视为校正浓度，是无量纲量；γ_A 称为活度系数，反映非理想溶液与理想液态混合物性质的偏离程度，亦为无量纲量；且 $x_A \to 1$，$\gamma_A = 1$，$a_A = x_A$。溶剂 A 的标准态为 T、$p^{\ominus}$ 下的纯液体 A，此时，$x_A = 1$，$\gamma_A = 1$，$a_A = 1$。

非理想溶液的溶质 B 不服从亨利定律，但可按不同的组成表示法将亨利定律修正为：

$$p_B = k_x \gamma_{B,x} x_B,\quad p_B = k_b \gamma_{B,b} m_b,\quad p_B = k_c \gamma_{B,c} c_B$$

而溶质 B 在 T、p 下的化学势为：

$$\begin{aligned}\mu_B(T,p,x_B) &= \mu_B^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + RT\ln(\gamma_{B,x} x_B)\\ &= \mu_B^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + RT\ln a_{B,x}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_B(T,p,b_B) &= \mu_B^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + RT\ln(\gamma_{B,b}\, b_B / b^{\ominus})\\ &= \mu_B^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + RT\ln a_{B,b}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mu_B(T,p,c_B) &= \mu_B^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + RT\ln(\gamma_{B,c}\, c_B / c^{\ominus})\\ &= \mu_B^{\ominus}(T,p^{\ominus}) + RT\ln a_{B,c}\end{aligned}$$

式中，$a_{B,x}=\gamma_{B,x}x_B$、$a_{B,b}=\gamma_{B,b}b_B/b^\ominus$、$a_{B,c}=\gamma_{B,c}c_B/c^\ominus$分别是溶液组成用物质的量分数、质量摩尔浓度和物质的量浓度表示时溶质 B 的活度，$\gamma_{B,x}$、$\gamma_{B,b}$、$\gamma_{B,c}$分别为相应的活度系数。溶质 B 的标准态分别是 T、$p^\ominus$下，组成为$x_B=1$或$b_B=b^\ominus$或$c_B=c^\ominus$且服从亨利定律的假想状态。显然在标准态时，$a_{B,x}=1$，$\gamma_{B,x}=1$；$a_{B,b}=1$，$\gamma_{B,b}=1$；$a_{B,c}=1$，$\gamma_{B,c}=1$。

活度系数可用蒸气压法、凝固点降低法、电动势法及图解积分法等多种方法确定。

9. 分配定律

在定温定压下，当溶质在共存的两不互溶液体间成平衡状态时，若形成的溶液的浓度不大，则溶质在两液体的浓度之比为一常数。用公式表示为：

$$K=c_B^\alpha/c_B^\beta$$

式中，c_B^α、c_B^β 分别为溶质 B 在溶剂α、β中的浓度，K 称为分配系数。使用分配定律时要求溶质 B 在两相中具有相同形式的分子。若在两相中的分子形式不同，如

$$2B(\alpha) \rightleftharpoons B_2(\beta)$$

则

$$K=\left(c_B^\alpha\right)^2/c_{B_2}^\beta$$

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 在 313K 时，液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 的饱和蒸气压的 21 倍，A 和 B 形成理想液态混合物，当气相中 A 和 B 的物质的量分数相等时，液相中 x_A=________，x_B=________。

(2) 在溶剂中加入非挥发性溶质后，沸点升高了，该溶剂的化学势较未加溶质前______。

(3) 在 298K 时，纯碘（I_2，固）在水中的溶解度为 0.00132 $mol\cdot dm^{-3}$，今以 1 $mol\cdot dm^{-3}$ 浓度的 I_2 的水溶液作为参考态，并假设此溶液中 I_2 遵守亨利定律，则其在此参考态时的摩尔生成 Gibbs 函数为____。

(4) 一定温度下，相同浓度的糖水与食盐水相比，_______的渗透压大。

(5) 糖可以顺利溶解在水中，说明固体糖的化学势较糖水中糖的化学势_____。

(6) 重结晶制取纯盐的过程中，析出 NaCl 固体的化学势与母液中 NaCl 的化学势____。

(7) 300K 时，将 1 mol $x_A = 0.4$ 的 A-B 二元理想液态混合物等温可逆分离成两个纯组分，此过程中所需做的最小功为____。

(8) 水在正常冰点时的摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_m = 6025\ J\cdot mol^{-1}$，某水溶液的凝固点为 258.15K，该溶液中溶质的浓度 x_B 为_____。

(9) 硝化纤维丙酮溶液的浓度为 $1g\cdot dm^{-3}$，300K 时，测得渗透压为 $0.56\times101325\times10^{-3}kPa$，则硝化纤维的摩尔质量为_______。

(10) 已知水的凝固点降低常数 K_f 为 $1.86K\cdot mol^{-1}\cdot kg$。在 0.1kg H_2O 中含 0.0045kg 某非电解质的溶液，于 272.685K 时结冰，该溶质的摩尔质量为______。

(11) 在 101325Pa 下，纯水的凝固点为 273.15K，在 100g 水中溶入 0.5g 溶质 A（M_A=0.5 $kg\cdot mol^{-1}$），溶液凝固点降低了 0.019K，上述溶液中再加入 0.4g 溶质 B（M_B=0.2 $kg\cdot mol^{-1}$），设平衡固相为纯冰，A、B 与水不形成固溶体，估计溶液最后的凝固点（较纯水）降低______。

(12) 纯溶剂中加入溶质后形成溶液，则溶液的蒸气压下降，沸点升高，凝固点降低。这种说法只有在_______前提下才是正确的。

(13) 288K 时，1 mol NaOH 溶在 4.559 mol 水中所形成的溶

液的蒸气压为 596.5Pa ,在该温度下纯水的蒸气压为 1705Pa，该溶液中水的活度为_______，水在溶液中的化学势和纯水中的化学势之差为_________。以纯水为参考态。

解 (1) x_A=0.04545；x_B=0.9545

(2) 低

(3) $-16427\ J \cdot mol^{-1}$

(4) 食盐水

(5) 高

(6) 相等

(7) 1679J (因为 $W_f = -\Delta_{mix}G_m$)

(8) 0.1456

(9) $43.96\ kg \cdot mol^{-1}$

(10) $0.180\ kg \cdot mol^{-1}$

(11) 0.057 K

(12) 溶质不挥发，溶质与溶剂不形成固溶体

(13) 0.3498；$-2515\ J \cdot mol^{-1}$

[题 2] 选择题

(1) ①在冬季进行建筑施工时，为了保证施工质量，常在浇注混凝土时加入少量盐类，其主要作用是( )。

A．增加混凝土的强度　　B．防止建筑物被腐蚀

C．降低混凝土的固化温度　　D．吸收混凝土中的水份

②为达到上述目的，选用下列盐中的哪一种比较理想？( )

A．NaCl　　B．NH_4Cl　　C．$CaCl_2$　　D．KCl

(2) 若已知某溶液中物质 B 的偏摩尔混合吉布斯函数为 $-889.62\ J \cdot mol^{-1}$，温度为 300K，则 B 的活度 a_x 为( )。

A．0.65　　B．0.7　　C．0.8　　D．0.56

(3) 过饱和溶液中溶剂的化学势比纯溶剂的化学势( )。

A． 高　　B．低　　C．相等　　D．不可比较

(4) 混合理想气体中组分 B 的标准态与混合非理想气体中组

分 B 的标准态( )。

A．相同　B．不同　C．不一定相同　D．无关系

(5)盐碱地的农作物长势不良，甚至枯萎，主要原因是( )。

A．天气太热　B．很少下雨　C．肥料不足　D．水分倒流

(6) 海水不能直接饮用的主要原因是( )。

A．不卫生　B．含致癌物质　C．有苦味　D．含盐量高

(7) 当溶质溶于溶剂中形成浓度一定的溶液时，若采用不同的组成表示法，则下列说法正确的是( )。

A．溶质的浓度数据相同

B．溶质的活度数据相同

C．溶质的化学势数据相同

D．溶质的各标准态化学势数据相同

(8) 298K 时，向甲苯的物质的量分数为 0.6 的大量苯-甲苯理想液体混合物中加入 1 mol 纯苯，这一过程的ΔG、ΔH、ΔS 为( )。

	ΔG/J	ΔH/J	ΔS/J·K^{-1}
A.	0	0	0
B.	–1266	0	4.274
C.	–2270	0	7.618
D.	–542.6	0	1.821

(9) 298K、标准压力下，苯和甲苯形成理想液态混合物，第一份的体积为 2 dm^3，其苯的物质的量分数为 0.25，化学势为μ_1；第二份的体积为 1 dm^3，其苯的物质的量分数为 0.5，化学势为μ_2，则( )。

A．$\mu_1>\mu_2$　B. $\mu_1<\mu_2$　C. $\mu_1=\mu_2$　D. 不确定

(10) 两只烧杯各有 1 kg 水，向 A 杯中加入 0.01mol 蔗糖，向 B 杯中加入 0.01 mol NaCl，待两种溶质完全溶解后，两只烧杯按同样速度冷却降温，则有( )。

A．A 杯先结冰　B．B 杯先结冰

C．两杯同时结冰　D．不能预测结冰的先后

(11) 323K 时，液体 A 的饱和蒸气压是液体 B 的饱和蒸气压的 3 倍，A、B 两液体形成理想液态混合物，气液平衡时，在液相中 A 的物质的量分数为 0.5，则气相中 B 的物质的量分数为(　)。

A．0.15　B．0.25　C．0.5　D．0.65

(12) 温度为 T 时，某纯液体的蒸气压为 11732.37 Pa，当 0.2 mol 的一非挥发性溶质溶于 0.8 mol 该液体中形成溶液时，溶液的蒸气压为 5332.89 Pa。设蒸气是理想的，则在该溶液中，溶剂的活度系数是(　)。

A．2.27　B．0.568　C．1.80　D．0.23

(13) 310K 时，纯水的蒸气压为 6.275 kPa，现有 1 mol 不挥发物质 B 溶于 4 mol 水中形成溶液，若溶液中水的活度为 0.41(以纯水为标准态)，则溶解过程中 1 mol 水的 Gibbs 函数变化为(　)。

A．$-557\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$　B．$-2298\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

C．$-4148\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$　D．$4148\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

解　(1) ① C; ② C　(2) B　($\Delta_{\mathrm{mix}}G_{\mathrm{B}}=\Delta\mu_{\mathrm{B}}=RT\ln a_x$)　(3) B　(4) A　(5) D　(渗透压的存在)　(6) D　(7) C　(8) C　(9) B　(10) A　(11) B　(12) B　(13) B

[题 3]　若用 x 代表物质的量分数，b 代表物质的质量摩尔浓度，c 代表物质的量浓度，则

(1) 证明这三种浓度表示法之间有如下的关系：

$$x_{\mathrm{B}}=c_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}/(\rho-c_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}+c_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{B}})=b_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}/(1.000+b_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}})$$

式中，ρ为溶液的密度，单位为$\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$，M_{A}、M_{B} 分别为溶剂和溶质的摩尔质量。

(2) 证明当溶液很稀时，有如下关系：

$$x_{\mathrm{B}}=c_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}/\rho_0=b_{\mathrm{B}}M_{\mathrm{A}}$$

式中，ρ_0 为纯溶剂的密度。

证　(1) 设溶剂为 A，溶质为 B，则溶液的体积（$\mathrm{m^3}$）为

$$V=\frac{n_A M_A+n_B M_B}{\rho}$$

而

$$c_B=\frac{n_B}{V}=\frac{\rho n_B}{n_A M_A+n_B M_B}=\frac{\rho x_B}{x_A M_A+x_B M_B}=\frac{\rho x_B}{M_A-x_B M_A+x_B M_B}$$

故

$$x_B=\frac{c_B M_A}{\rho-c_B M_A+c_B M_B}$$

又

$$b_B=\frac{n_B}{n_A M_A}=\frac{x_B}{x_A M_A}=\frac{x_B}{M_A-x_B M_A}$$

所以

$$x_B=\frac{b_B M_A}{1.000+b_B M_A}$$

（2）当溶液很稀时，$\rho\to\rho_0, c_B\to 0,\ b_B\to 0$

故

$$x_B=c_B M_A/\rho_0=b_B M_A$$

注：物质的量浓度的单位用 $mol\cdot m^{-3}$。

[题 4] 设液体 A 和 B 形成理想液态混合物。有一个含 A 的物质的量分数为 0.4 的蒸气相，放在一个带活塞的气缸内，恒温下将蒸气慢慢压缩，直到有液相产生，已知 p_A^* 和 p_B^* 分别为 $0.4\,p^\ominus$ 和 $1.2\,p^\ominus$。计算：

(1) 当气相开始凝聚为液相时的蒸气总压。

(2) 欲使该液体在正常沸点下沸腾，理想液态混合物的组成应为多少?

解 设气相中 A 的物质的量分数为 y_A，液相中 A 的物质的量分数为 x_A，则

(1) $y_A=p_A/p_{总}=p_A^* x_A/(p_A+p_B)=p_A^* x_A/\left[p_A^* x_A+p_B^*(1-x_A)\right]$

$$0.4=0.4\times p^\ominus\times x_A/\left[0.4\times p^\ominus x_A+1.2\times p^\ominus(1-x_A)\right]$$

$$x_A=0.6667$$

故

$$p_{总}=67.55\ \text{kPa}$$

(2) 正常沸点时　　$p_{总}=p^\ominus$

而 $$p_{总} = p_A^* x_A' + p_B^*(1 - x_A')$$

故 $$x_A' = 0.25 \qquad x_B' = 0.75$$

气相刚凝聚为液相时，气相中 A 的物质的量分数可视为 0.4。

[题 5] H_2 和 N_2 与 100g 水在 313K 时处于平衡态，平衡总压为 105378 Pa，平衡蒸气经干燥后，含 H_2 40%（体积分数），假设溶液上方水的蒸气压等于纯水的蒸气压，即 313K 时为 7376.5 Pa。分别计算 313K 时溶解的 H_2 与 N_2 的质量。已知：313K 时 H_2 和 N_2 的亨利常数分别为 7.61×10^9 Pa 和 1.054×10^{10} Pa。

解 $$p(H_2) = [p_{总} - p(H_2O)]\times 40\%$$
$$= [(105378 - 7376.5)\times 40\%]\text{Pa} = 3.92\times10^4\ \text{Pa}$$
$$p(N_2) = [p_{总} - p(H_2O)]\times 60\% = 5.88\times10^4\ \text{Pa}$$

由亨利定律得：

$$x(H_2) = p(H_2)/k(H_2) = 5.15\times10^{-6}$$
$$x(N_2) = p(N_2)/k(N_2) = 5.58\times10^{-6}$$

溶于 100g 水中的质量分别为：

$$W(H_2) = n(H_2)M(H_2) \approx x(H_2)n(H_2O)M(H_2)$$
$$= [5.15\times10^{-6}\times(100/18)\times 2]\text{g} = 5.72\times10^{-5}\ \text{g}$$
$$W(N_2) = n(N_2)M(N_2) \approx x(N_2)n(H_2O)M(N_2)$$
$$= [5.58\times10^{-6}\times(100/18)\times 28]\text{g} = 8.68\times10^{-4}\ \text{g}$$

[题 6] 293K 时，NH_3 与 H_2O 按 1: 8.5 组成的溶液 A 上方的蒸气压为 10.64 kPa，而按 1:21 组成的溶液 B 上方的蒸气压为 3.597 kPa。

(1) 293K 时，从大量的溶液 A 中转移 1mol NH_3 到大量的溶液 B 中的 ΔG_m 为多少？

(2) 293K 时，若将 101.325 kPa 的 1 mol NH_3 溶解于大量的溶液 B 中，求 ΔG_m 为多少？

解 (1) $\Delta G_m = \mu_B(NH_3, g) - \mu_A(NH_3, g) = RT\ln(p_B/p_A)$

$$=[8.314\times 293\ln(3.597/10.64)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-2642\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

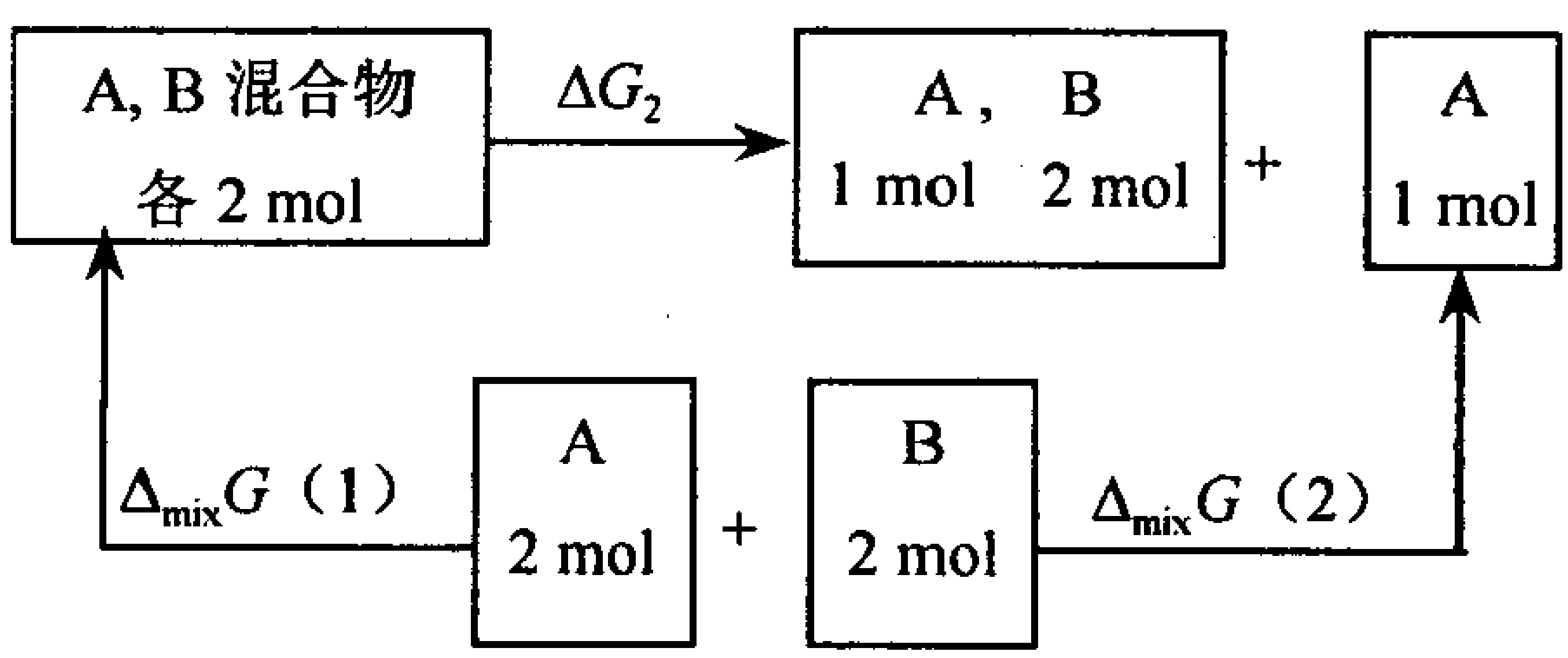
(2) $\Delta G_{\text{m}}=\mu_{\text{B}}(\text{NH}_3,\text{g})-\mu^*(\text{NH}_3,\text{g})=RT\ln[p_{\text{B}}/p^*(\text{NH}_3,\text{g})]$
$$=[8.314\times 293\ln(3.597/101.325)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-8312\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

析　在气液平衡时，某组分在两相中的化学势相等，可用其在气相的化学势表示液相中的化学势。

[题 7]　计算 300K 时，（1）从大量的等物质量的 A 和 B 的理想混合物中分离出 1 mol 纯 A 过程的ΔG_1；（2）若混合物中各含 2 mol A 和 B，从中分离出 1 mol 纯 A 时ΔG_2又为多少？

解　(1) $\Delta G_1=\mu_{\text{A}}^*-\mu_{\text{A}}=-RT\ln x_{\text{A}}$
$$=(-8.314\times 300\ln 0.5)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=1729\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

（2）设计如下过程来求解ΔG_2：



$$\Delta_{\text{mix}}G(1)=RT\sum_{\text{B}}n_{\text{B}}\ln x_{\text{B}}$$
$$=[8.314\times 300(2\times\ln 0.5+2\times\ln 0.5)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-6915\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_{\text{mix}}G(2)=RT\left(1\times\ln\frac{1}{3}+2\times\ln\frac{2}{3}\right)=-4763\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

故　　$\Delta G_2=\Delta_{\text{mix}}G(2)-\Delta_{\text{mix}}G(1)=2152\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

[题 8]　298K 时，浓度为 0.1 mol·dm^{-3} NH_3 的 $CHCl_3$ 溶液上方 NH_3 的蒸气压为 4.43 kPa；浓度为 0.05 mol·dm^{-3} NH_3 的水

溶液上方 NH_3 的蒸气压为 0.8866 kPa。求 NH_3 在水和 $CHCl_3$ 两液体间的分配系数。

解 NH_3 在水和 $CHCl_3$ 两液体中达到平衡时，上方 NH_3 的蒸气压只有一个，且满足亨利定律。设 1 表示水，2 表示 $CHCl_3$，则

$$p(NH_3) = k_1c_1 = k_2c_2$$

故 $$K = c_1/c_2 = k_2/k_1 = (4.43/0.1)/(0.8866/0.05) = 2.5$$

[题 9] 333K 时，苯胺和水的蒸气压分别是 0.760 kPa 和 19.9 kPa，在此温度，苯胺和水部分互溶形成两相，两相中苯胺的物质的量分数分别为 0.732 和 0.088。

(1) 假设每一相中溶剂遵守拉乌尔定律，溶质遵守亨利定律，计算两个亨利常数 k(水)和 k(苯胺)。

(2) 求出水层中每个组分的活度系数，活度的标准态分别先以拉乌尔定律为参考，后以亨利定律为参考。

解 (1) 在苯胺层中，苯胺为溶剂，水为溶质

$$p(H_2O) = k(H_2O)x(H_2O) \quad（在苯胺层中）$$

又 $$p(H_2O) = p^*(H_2O)x(H_2O) \quad（在水层中）$$

所以 $$k(H_2O) = p^*(H_2O)x(H_2O,水层)/x(H_2O,苯胺层)$$
$$= [19.9\times(1-0.088)/(1-0.732)]\,kPa = 67.7\,kPa$$

同理在水层中

$$k(苯胺) = p^*(苯胺)x(苯胺,苯胺层)/x(苯胺,水层)$$
$$= [0.760\times0.732/0.088]\,kPa = 6.32\,kPa$$

(2) 在水层中以拉乌尔定律为参考，则

$$\gamma(H_2O) = a(H_2O)/x(H_2O) = p(H_2O)/[p^*(H_2O)x(H_2O)] = 1$$

$$\gamma(苯胺) = a(苯胺)/x(苯胺) = p(苯胺)/[p^*(苯胺)x(苯胺)]$$
$$= [k(苯胺)x(苯胺)]/[p^*(苯胺)x(苯胺)]$$
$$= 6.32/0.76 = 8.32$$

在水层中以亨利定律为参考，则

$$\gamma(H_2O) = p(H_2O)/[k(H_2O)x(H_2O)]$$
$$= [p^*(H_2O)x(H_2O)]/[k(H_2O)x(H_2O)]$$
$$= 19.9/67.7 = 0.249$$
$$\gamma(苯胺) = p(苯胺)/[k(苯胺)x(苯胺)] = 1$$

[题 10] 在 262.5K 时，饱和 KCl 溶液（1000g 水中含 3.30 mol KCl）与纯冰共存。已知水的凝固热为 601 J • mol^{-1}，若以纯水为标准态，试计算饱和溶液中水的活度及活度系数。

解 解法一

设水的凝固热为常数，在 262.5 K 时系统两相达到平衡，有

$$\mu_s^* = \mu_l^* + RT\ln a(H_2O)$$

所以
$$RT\ln a(H_2O) = \mu_s^* - \mu_l^* = \Delta G_m(262.5K)$$

根据吉布斯-亥姆亥兹公式，有

$$\frac{\Delta G_m(262.5K)}{262.5} - \frac{\Delta G_m(273.2K)}{273.2} = \Delta_{fus}H_m^{\ominus}\left(\frac{1}{262.5} - \frac{1}{273.2}\right)$$

而
$$\Delta G_m(273.2K) = 0$$

所以
$$RT\ln a(H_2O) = 262.5\times(-601)\times\left(\frac{1}{262.5} - \frac{1}{273.2}\right)J\cdot mol^{-1}$$

解得
$$a(H_2O) = 0.9893$$

又
$$x(H_2O) = n(H_2O)/[n(H_2O) + n(KCl)]$$
$$= 55.56/58.86 = 0.9439$$

所以
$$\gamma(H_2O) = 1.048$$

解法二

273.2K 时，纯水与纯冰达到平衡，有

$$\mu_s^*(273.2K) = \mu_l^*(273.2K),\ \Delta G = 0$$

而在 262.5K 时，KCl 饱和溶液与纯冰达到平衡，有

$$\mu_s^*(262.5K) = \mu_l^*(262.5K) + RT\ln a(H_2O)$$

设熵为常数，则

$$\mu_l^*(262.5K) = \mu_l^*(273.2K) + \Delta G_{m,l}(273.2K \to 262.5K)$$

$$\approx \mu_l^*(273.2\text{K}) + (-S_{m,l}\Delta T)$$

$$\mu_s^*(262.5\text{K}) = \mu_s^*(273.2\text{K}) + \Delta G_{m,s}(273.2\text{K} \to 262.5\text{K})$$

$$\approx \mu_s^*(273.2\text{K}) + (-S_{m,s}\Delta T)$$

而且 $\Delta S_m = S_{m,s} - S_{m,l} = \Delta H_m / 273.2 = -2.20\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

所以 $262.5 \times R \ln a(H_2O) = \mu_s^*(262.5\text{K}) - \mu_l^*(262.5\text{K})$

$$= \mu_s^*(273.2\text{K}) - \mu_l^*(273.2\text{K}) - 10.7 \times 2.20$$

$$= 0 - 23.54 = -23.54$$

$$\ln a(H_2O) = -0.0108$$

解得 $a(H_2O) = 0.9893$， $\gamma(H_2O) = 1.048$

解法三 由凝固点降低公式

$$-\ln a(H_2O) = \frac{\Delta_{fus} H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_f^*}\right)$$

可得 $\ln a(H_2O) = -0.01078,\ a(H_2O) = 0.9893$

[题 11] 298K 时，某固体 A 的 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{A,s}) = -370.7\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，A 在水中的饱和浓度 $b_A = 3.33\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$。又知 A 水溶液的标准态($b = b^\ominus = 1\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}, p^\ominus$)的 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{A,aq}) = -372.9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，求 A 在饱和溶液中的活度 a_A 及活度系数 γ_A。标准态溶液的 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{aq})$ 为在 $p^\ominus$ 下由稳定单质生成标准态溶液时 Gibbs 函数的改变量。

解 在 298K、标准压力下，设计如下过程：

$$\text{A(s)} \xrightarrow{\Delta G_1} \text{A(饱和浓度}b_A) \xrightarrow{\Delta G_2} \text{A}(b = b^\ominus)$$

则 $$\Delta_f G_m^\ominus(\text{A,aq}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{A,s}) + \Delta G_1 + \Delta G_2$$

而 $$\Delta G_1 = 0 \quad（相平衡）$$

$$\Delta G_2 = (\mu^\ominus + RT\ln 1) - [\mu^\ominus + RT\ln a_A] = -RT\ln a_A$$

所以 $$\Delta_f G_m^\ominus(\text{A,aq}) = \Delta_f G_m^\ominus(\text{A,s}) - RT\ln a_A$$

$$a_A = \exp\left[\frac{\Delta_f G_m^\ominus(\text{A,aq}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{A,s})}{RT}\right] = 2.43$$

$$\gamma_A = a_A b^\ominus / b_A = 0.730$$

[题 12] 将摩尔质量 M_1 为 0.1101 kg·mol^{-1} 的不挥发物质 B_1 2.220×10^{-3} kg 溶于 0.1 kg 水(A)中，沸点升高 0.105 K。若再加入摩尔质量未知的另一种不挥发物质 B_2 2.160×10^{-3}kg，沸点又升高 0.107 K。试计算：

(1) 水的沸点升高常数 K_b；

(2) B_2 的摩尔质量 M_2；

(3) 水的摩尔蒸发焓 $\Delta_{vap}H_m$；

(4) 求该溶液在 298 K 时的蒸气压 p_1。(设该溶液为理想稀溶液。)

解 (1) $$K_b = \frac{\Delta T_b}{W_1/(M_1 W_A)} = 0.5207\,\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $$M_2 = \frac{W_2 K_b}{W_A \Delta T_b} = 0.1051\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) $$\Delta_{vap}H_m = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{K_b} = 39.99\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4) 由克-克方程可得纯水在 298 K 时的饱和蒸气压。

因 $$\ln\frac{p_A^*(298\text{K})}{p_A^*(373\text{K})} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{298}\right)$$

$$p_A^*(298\text{K}) = 3948\,\text{Pa}$$

而 $$x_A = n_A/(n_A + n_1 + n_2) = 0.9927$$

故 298K 时，溶液的饱和蒸气压为：

$$p \approx p_A = p_A^*(298\text{K})x_A = 3919\,\text{Pa}$$

[题 13] 设纯净的氮以足够慢的速度通过一个由 3.000 g 不挥发性有机物(2)溶于 200 g 苯(1)中构成的溶液后，再通过纯苯。此时得知溶液减轻了 2.1540 g，同时纯苯减轻了 0.0160 g。求该有机物质的摩尔质量。

解 由于氮通过很慢，所以足以使苯蒸气在氮中达到饱和。

设恒温下苯蒸气在氨内的分压为 p_1，即为苯溶液的蒸气压。混合气体为理想气体，其体积为 V。苯蒸气质量为 W_1，苯的摩尔质量 M_1=78.01×10⁻³ kg・mol⁻¹，则有：

$$p_1 = \frac{W_1}{M_1 V} RT$$

式中，W_1=苯溶液失重=2.1540 g。同理，混有苯蒸气的氨再通过纯苯时，混合气体中苯的分压值即为同温下纯苯的饱和蒸气压 p_1^*，如果略去混合气体经过纯苯后的体积变化，则

$$p_1^* = \frac{W_2}{M_1 V} RT$$

式中，W_2=苯溶液失重+纯苯失重=(2.1540+0.0160) g=2.1700 g。根据拉乌尔定律 $p_1 = p_1^* x_1$，得

$$x_2 = 1 - x_1 = 1 - \frac{p_1}{p_1^*} = 1 - \frac{W_1}{W_2} = 7.4 \times 10^{-3}$$

而

$$x_2 = \frac{3.000 \times 10^{-3}/M_2}{\left(3.000 \times 10^{-3}/M_2\right) + \left(200 \times 10^{-3}/78.01 \times 10^{-3}\right)}$$

故

$$M_2 = 157 \times 10^{-3}\ \mathrm{kg \cdot mol^{-1}}$$

[题 14] 298K 时，有一浓度为 x_B 的稀溶液，测得渗透压为 1.38×10^6 Pa，试求：

(1) 该溶液中物质 B 的浓度 x_B 为多少?

(2) 该溶液的沸点升高值为多少?

(3) 从大量的该溶液中取出 1 mol 水放到纯水中，需做功多少? 已知纯水的 $\Delta_{vap}H_m = 40.63\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$、正常沸点为 373 K、密度为 1000 kg・m⁻³。

解 (1) $-\ln x_A = V_{A,m}\Pi/RT \approx V_m(H_2O)\Pi/RT = 0.01006$

故

$$x_A = 0.99, \qquad x_B = 0.01$$

(2) $$-\ln x_A = \frac{\Delta_{vap}H_m(A)}{R}\left(\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b}\right) \approx \frac{\Delta_{vap}H_m(A)}{R\left(T_b^*\right)^2}\Delta T_b$$

解得

$$\Delta T_b = 0.286\,\text{K}$$

（3） $H_2O\,(x_A=0.99) \longrightarrow H_2O$（纯水）

$$\Delta\mu = -V_{A,m}\Pi \approx -V_m(H_2O)\Pi = -24.907\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$W' = -\Delta\mu = 24.907\ \ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解题过程所用到的公式：$-\ln x_A = V_{A,m}\Pi / RT$ 、 $\Delta\mu = -V_{A,m}\Pi$ 及 $-\ln x_A = \dfrac{\Delta_{vap}H_m(A)}{R}\left(\dfrac{1}{T_b^*} - \dfrac{1}{T_b}\right) \approx \dfrac{\Delta_{vap}H_m(A)}{R(T_b^*)^2}\Delta T_b$ 均是在稀溶液依数性的推导过程中得到的。

[题 15] 在 298.15K、101.325 kPa 下，苯(A)和甲苯(B)混合成理想液体混合物，求下列过程所需的最小功。

(1) 将 1 mol 苯从 x_A= 0.8(始态)稀释到 x_A= 0.6(终态)；

(2) 将苯从终态分离出来。

解 (1) 根据 x_A 可计算出在稀释过程中需加入甲苯 0.4167 mol，则过程为：

[1 mol 苯
0.25 mol 甲苯
x_A=0.8] + [0.4167 mol
甲苯] ⟶ [1 mol 苯
0.6667 mol 甲苯
x_A=0.6]

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{终} - G_{始} \\ &= \left[1\times\left(\mu_A^* + RT\ln 0.6\right) + 0.6667\times\left(\mu_B^* + RT\ln 0.4\right)\right]_{终} \\ &\quad - \left[1\times\left(\mu_A^* + RT\ln 0.8\right) + 0.25\times\left(\mu_B^* + RT\ln 0.2\right) + 0.4167\times\mu_B^*\right]_{始} \\ &= -1230\ \text{J}\end{aligned}$$

$$W' = -\Delta G = 1230\ \text{J}$$

(2) 过程为：

[1 mol 苯
0.6667 mol 甲苯
x_A=0.6] ⟶ 1 mol 苯 + 0.6667 mol 甲苯

$$\Delta G = G_{终} - G_{始} = \left[1\times \mu_A^* + 0.6667\times \mu_B^*\right]_{终}$$
$$-\left[1\times\left(\mu_A^* + RT\ln 0.6\right) + 0.6667\times\left(\mu_B^* + RT\ln 0.4\right)\right]_{始}$$
$$= 2781\,\text{J}$$

$$W' = -\Delta G = -2781\,\text{J}$$

习题精粹

1. 298K时，9.47%（质量分数）的硫酸溶液，其密度为 $1.0603\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。在该温度下纯水的密度为 $0.9971\times10^3\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。已知 $M(H_2SO_4)$=0.098 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，求硫酸的质量摩尔浓度、物质的量浓度和物质的量分数。

2. 308K 时，由液体 A、B 组成的溶液($x_B = 0.0588$)的蒸气压为 44316.4Pa，

(1) 求 $x'_A = 0.1232$ 溶液的蒸气总压及气相组成 y'_B。已知 $p_B^* = 39076.8\,\text{Pa}$，$p_A^* = 45929.6\,\text{Pa}$，设在以上浓度范围内，溶剂 A 服从拉乌尔定律，溶质 B 服从亨利定律。

(2) 求溶液 $x'_A = 0.1232$ 时，A、B 的活度（均以纯态为标准态）。

3. 纯液体 A 和 B 的饱和蒸气压分别为 p_A^* 和 p_B^*，A 和 B 组成理想液态混合物。将物质的量分数为 x_A 的 A-B 理想液态混合物的饱和蒸气在同温下完全冷凝为新的溶液，问新的溶液中 A 的饱和蒸气分压等于多少？

4. 一定量的水置于一钢瓶中(V=5dm^3)，用氧气加压至 $2.53\times10^8\,\text{Pa}$。已知 293K 时氧在水中溶解的亨利常数为 $3.93\times10^9\,\text{Pa}$。

(1) 计算氧在水中的物质的量分数；

(2) 293K 时，水的正常蒸气压为 $2.67\times10^3\,\text{Pa}$，计算溶液上方水的蒸气压；

(3) 若液面上水的蒸气压为2.45×10^3 Pa，计算溶液中水的活度系数。(以纯水为标准态。)

5. 在 293K、101325 Pa 下，CO_2气体在 1kg 水中可溶解 1.7×10^{-3}kg，在 313K 时 1kg 水中可溶解 CO_2 1×10^{-3}kg，如果用只能承受 202650Pa 的瓶子充装含 CO_2 的饮料，则在 293K 时，CO_2 的最大压力应为多少，才能保证这种饮料瓶可以在 313K 条件下安全存放。设溶质服从亨利定律，$M(CO_2) = 0.044\ kg \cdot mol^{-1}$。

6. 苯溶液含有非挥发性溶质 5%（质量分数），在等温下以一定量干燥气体通入此溶液，然后再通入苯，测得该溶液失重 1.24g，纯苯失重 0.04g，试计算：

(1) 该溶液中溶质的物质的量分数；(2) 溶质的摩尔质量。已知苯的摩尔质量为 $0.078\ kg \cdot mol^{-1}$，气体视为理想气体。

7. 80.3K 时，氧的蒸气压为 3.13 kPa，氮的蒸气压为 144.7 kPa，设空气由 21%的氧和 79%的氮组成(体积百分数)，并认为液态空气是理想液态混合物，问：在 80.3K 时最少加多大压力才能使空气全部液化？求液化开始和终止时气相和液相的组成。

8. 将 1mol、293.2K、101325Pa 的 $NH_3(g)$，溶解在同温下极大量的一定浓度的氨水溶液中。求 NH_3 的ΔG_m。已知与此氨水溶液平衡的气相中氨的分压为 13.03 kPa，设气体为理想气体。

9. 定压、298.15K 下，固体物质 A 在水中的溶解度是 $3mol \cdot dm^{-3}$，计算固体 A 在 298.15K 时，溶于浓度为 $c=1mol \cdot dm^{-3}$ 的大量溶液中的ΔG_m。

10. 373K、10132500 Pa 下，乙烷气的密度$\rho = 1.614\times10^2\ kg \cdot m^{-3}$。求该气体的逸度及逸度系数。

11. 298 K 时，测得 CO_2 分压为 1.013×10^5Pa 时，CO_2 气体在水中的饱和浓度为 $0.0338mol \cdot dm^{-3}$。假设气体为理想气体，溶液为稀溶液，计算在 298K 和 1.013×10^5 Pa 下，CO_2 溶解于 1mol 水至饱和时，系统的 Gibbs 函数变化。设水的密度为 $1.0\ kg \cdot dm^{-3}$。

12. 吸烟对人体有害，香烟中的尼古丁系致癌物质。经分析

得知其中含 9.3%的 H，72%的 C 和 18.70%的 N。现将 0.6g 尼古丁溶于 12.0g 的水中，所得溶液在 101325 Pa 下的凝固点为 –0.62°C，试确定该物质的化学式(已知水的 K_f=1.86 K·kg·mol^{-1})。

13. 某水溶液含有非挥发性物质，溶液在 271.70K 时凝固，求：(1) 该溶液的正常沸点；(2) 在 298.15K 时该溶液的蒸气压；(3) 298.15K 时该溶液的渗透压。已知水的 K_f=1.86K·kg·mol^{-1}，K_b= 0.52K·kg·mol^{-1}，298.15K 时纯水的蒸气压为 3167 Pa。

14. 凝固点为 271.3K 的海水，在 293.2K 时用反渗透法使其淡化，问最少需加多大压力？冰的熔化焓为 6004 J·mol^{-1}，摩尔体积为 1.8×10^{-6} m^3·mol^{-1}。

15. 298K 时，水的饱和蒸气压为 3173 Pa，某水溶液的水蒸气平衡压力为 2733 Pa。

(1) 若以 298K 下与 133.1 Pa 水蒸气达到平衡时假想纯水为标准态，则该溶液中水的活度为多少？

(2) 若以同温度下纯水的真实状态为标准态，则该溶液中水的活度又为多少？

16. 298K 时，一种摩尔质量为 0.120 kg·mol^{-1} 的液体物质 B 在水中溶解度为 1.2×10^{-4} kg/kg水。设水在此液体物质 B 中不溶解。计算 298K 时，在 B 的饱和水溶液中 B 的活度和活度系数。（以纯液体物质 B 在 T 及标准压力下的状态为标准态。）

17. A-B 二元溶液在 298 K 时的实验数据为：当溶液中组分 A 的组成为 $x_A = 0.1791$ 时，与溶液平衡的气相总压为 21305 Pa，气相中 A 的组成为 $y_A = 0.8782$；当 $x_A = 0.0194$ 时，组分 A 服从亨利定律，气相总压为 6679 Pa，气相视为理想气体。求组分 A 的组成为 $x_A = 0.1791$ 时的活度和活度系数。(选取两种不同的参考标准。已知 298 K 时，纯液 A 与纯液 B 的饱和蒸气压分别为 30611 Pa 和 3160 Pa。)

18. 在 293K 时，用二硫化碳从碘的饱和水溶液中回收碘。碘在水和二硫化碳间的分配系数为 0.0017。0.1 dm^3 二硫化碳和 2

dm^3 碘的水溶液摇荡后，已知 293K 时碘在水中的溶解度为 $0.3g \cdot dm^{-3}$。计算：

(1) 残留在水溶液中碘的浓度；

(2) 碘的回收率。

19. A、B 两组分混合形成 1mol 理想液体混合物，求 n_A、n_B 各为多少时，$\Delta_{mix}G_m$ 最小。

习题精粹解答

1. 以 1 kg 溶液为基准。

由公式 $w_B = b_B M_B/(1.00 + b_B M_B)$ 解得：b= 1.067mol • kg^{-1}

由公式 $c_B = n_B/V = \dfrac{w_B(1kg)/M_B}{1kg/\rho}$ 解得：c =1024 mol • m^{-3}

由公式 $x_B = \dfrac{w_B(1kg)/M_B}{(w_A(1kg)/M_A)+(w_B(1kg)/M_B)}$ 解得：$x = 0.01885$

2. (1)由 $p = p_A + p_B = p_A^*(1-x_B)+k_x x_B$ 得 $k_x = 18495Pa$

所以 $p' = p_A^*(1-x_B') + k_x x_B' = 42550$ Pa，$y_B' = k_x x_B'/p' = 0.054$

(2) $a_A' = p_A'/p_A^* = 0.8768$，$a_B' = 0.0583$

3. $p_A' = \dfrac{(p_A^*)^2 x_A}{(p_A^* - p_B^*)+p_B^*}$ (新溶液的液相组成就是原溶液的气相组成)

4. (1) $x(O_2) = 0.0664$，(2) $p(H_2O) = 2500$ Pa，(3) $\gamma(H_2O) = 0.92$

5. 在 313K 时，CO_2 的安全浓度应为：

$b'(CO_2) \leqslant p(CO_2)/k(313K) = (202650/4.458\times10^6)$mol • kg^{-1}

$=0.04545$mol • kg^{-1}

所以在 293K 时，$p'(CO_2) \leqslant k(293K) \cdot b'(CO_2) = 119242Pa$

6. (1) 设通过溶液后气体中苯的分压为 p_A，通过液苯后气体中苯的分压即为 p_A^*，则

$$p_A = 1.24RT/(M_AV),$$
$$p_A^* = (1.24 + 0.04)RT/(M_AV)$$
$$x_B = (1 - x_A) = 1 - (p_A/p_A^*) = 0.03125$$

（2）$M_B = 0.1273\ kg \cdot mol^{-1}$

7. 开始液化时，气相组成为 $y(O_2) = 0.21$， $y(N_2) = 0.79$；则液化终了时，液相组成为 $x(O_2) = 0.21$， $x(N_2) = 0.79$；由拉乌尔定律及分压定律得全部液化最少加压为： $p = 115.04\ kPa$

开始液化时，由 $\dfrac{x(O_2)}{x(N_2)} = \dfrac{y(O_2)p^*(N_2)}{y(N_2)p^*(O_2)}$ 及 $x(O_2) + x(N_2) = 1$

解得液相组成： $x(O_2) = 0.925$， $x(N_2) = 0.075$

液化终了时的气相组成： $y(O_2) = 0.006$， $y(N_2) = 0.994$

8. $\Delta G_m = \mu(NH_3, aq) - \mu(NH_3, g) = RT\ln[p(NH_3)/p^\ominus]$
$= -5000\ J \cdot mol^{-1}$

9. $\Delta G_m = -2722\ J \cdot mol^{-1}$。(参考例题解析[题 11])

10. $\gamma = \dfrac{pV_m}{RT} = \dfrac{p(M/\rho)}{RT} = 0.6073$， $f = 6154\ kPa$

11. 系统的 Gibbs 函数变化就是水的 Gibbs 函数变化。所以
$$\Delta G_m = \mu(H_2O, aq) - \mu^*(H_2O) = RT\ln x(H_2O) = -1.51\ J \cdot mol^{-1}$$

12. $M_B = 0.150\ kg \cdot mol^{-1}$，化学式为：$C_9H_{14}N_{20}$

13. (1) 因 $\Delta T_b = K_b\Delta T_f/K_f$，所以 T_b=373.56K

(2) $p(H_2O)$=3123.2Pa

(3) $\Pi = [1/V_m(H_2O)][-RT\ln x(H_2O)] = 1.9137\times10^6\ Pa$

14. 用反渗透法淡化海水所需最小压力就是海水的渗透压。可采用如下公式计算得：$\Pi = 2.49\times10^6\ Pa$。
$$-\ln x(H_2O) = (\Delta_{fus}H_m/R)(1/T_f - 1/T_f^*) = V_m(H_2O)\Pi/(RT)$$

15. (1) $a(H_2O) = p/(p^*)' = 20.5$；（2） $a(H_2O) = 0.861$

16. 纯 B 与 B 的饱和水溶液达平衡，有：

$\mu_B(T, p, a_{B,x}) = \mu_B^*(T, p, l)$，又 $\mu_B = \mu_B^*(T, p) + RT\ln a_{B,x}$

故 $$a_{B,x}=1;\quad \gamma_{B,x}=5.56\times10^4$$

17. A 服从拉乌尔定律，为参考标准

$$a_{A,x}=p_A/p_A^*=py_A/p_A^*=0.6112,\quad \gamma_{A,x}=3.4126$$

A 服从亨利定律，为参考标准，则 B 服从拉乌尔定律，有

$$a_{A,x}=p_A/k_A=py_A/k_A=0.1014,\quad \gamma_{A,x}=0.5661$$

18. (1) 残留在水溶液中的碘的浓度为 $0.01\mathrm{g\cdot dm^{-3}}$；(2) 回收率为 96.6%。

19. n_A、n_B 各为 0.5mol 。

$$\Delta_{mix}G=RT[x_A\ln x_A+(1-x_A)\ln(1-x_A)]$$

在 $(\partial\Delta_{mix}G_m/\partial x_A)_{T,p}=0$ 时求极值，即得所求。

第五章 相 平 衡

知识要点

1. 相与相平衡

系统中物理性质和化学性质都完全均匀一致的部分称为一个相。不同的相，物理性质不同，有时化学性质也不同。相与相之间有明显的界面。

系统中相的数目用Φ表示。系统内不论有多少种气体都只有一个气相。系统中若有几种液态物质，且能完全互溶，则为一个液相（如常温常压下水和乙醇）；如只能部分互溶或完全不互溶，则可构成多个液相（如常温常压下的水和苯）。系统中有几种固体通常就有几个固相（如 $CaCO_3$ 和 CaO）；固态溶液（固态混合物）为一个相（如合金）；组成相同，晶型不同的物质属于不同的相（如石墨和金刚石）；由相同物质组成的不同晶型的固态溶液为不同的相。

当多组分多相系统处于热力学平衡态时，必然处于相平衡态。多组分多相平衡系统一般有共同的温度和压力，并且任一种物质在含有该物质的各相中的化学势都相等。

2. 独立组分与物种

系统中化学组成相同的物质即为一个物种。能够说明在各相中分布情况的最少数目的独立物质称为独立组分。独立组分的浓度在系统的各相中独立变化而不受其它物质的影响。用 S 表示系统中物种的数目，C 表示独立组分的数目，则有：

$$S = C - R - R'$$

式中，R 为独立化学平衡关系数；R'为(附加)浓度限制条件关系数，它是除了任一相中的$\sum_{B} x_B = 1$、同一物质在各相中的浓度受化学势相等的限制以及 R 个独立化学反应的平衡常数对浓度的限制之外的其它的浓度(或分压)限制条件数。

系统一定，S 可因考虑问题的方法不同而不同，但 C 是唯一的。

3. 自由度与相律

相平衡系统中可以在一定范围内变化，而不使原相平衡系统的相数和形态发生变化(即不引起旧相的消失和新相的产生)的独立变量(如温度、压力、浓度等)称为自由度。其数目用 f 表示。在只受温度和压力影响的相平衡系统中，自由度数与组分数、相数的关系可用相律来描述：

$$f = C - \Phi + 2$$

若固定系统的某个独立变量(如压力)，则相律变为：

$$f^* = C - \Phi + 1$$

式中，f^* 称为条件自由度数。当然，也可固定两个或更多的独立变量，上式要发生相应的改变。若影响系统的外界因素有 n 个，则相律可写成如下通式：

$$f = C - \Phi + n$$

在只受温度和压力影响的相平衡系统中，由相律可推知，对于单组分系统：$f_{max} = 2$；当 $\Phi_{max} = 3$ 时，$f = 0$；对于二组分系统：$f_{max} = 3$；当 $\Phi_{max} = 4$ 时，$f = 0$；对于三组分系统：$f_{max} = 4$；当 $\Phi_{max} = 5$ 时，$f = 0$。对于二组分以上的系统，常使用条件自由度数，上述结论还应作相应的调整。

在相律计算的变量数中不包括系统总组成这个变量。这是因为当各相的组成一定时，系统总组成也就一定了。

4. 相图

表示多相平衡系统的状态与温度、压力、组成之间关系的图

形称为相图，又称为平衡状态图。相图可提供在某种条件下，平衡系统存在哪些相，每个相的组成如何，各相的量之间的关系以及条件变化时系统状态如何变化等信息。

相图是实验事实的描述，但其不能也不会违反相律。因而，在绘制相图或对相图进行分析时，可用相律作指导。

5. 物系点与相点

在相图中代表系统总组成的点称为物系点或系统点。而代表各相组成的点称为相点。在单相区，物系点也就是相点。但在两相或三相平衡区，系统分离为两相或三相，各相的浓度由相应的相点确定，而此时物系点与相点就不重合、不相同，或说物系点是虚点。

6. 杠杆规则

如图 5-1 所示，当物系点 M（组成为 X_B）落在两相区时，系统分为 α与β两相，$n(\alpha)$与 $n(\beta)$分别为两相的物质的量，x_B 与 y_B 为两相的组成，由物料衡算可得：

$$n(\alpha)\,(X_B - x_B) = n(\beta)\,(y_B - X_B)$$

上式即为杠杆规则。若将各相物质的量换为各相的质量，物质的量分数换成质量分数，上述关系仍成立。杠杆规则只能用在两相平衡区。

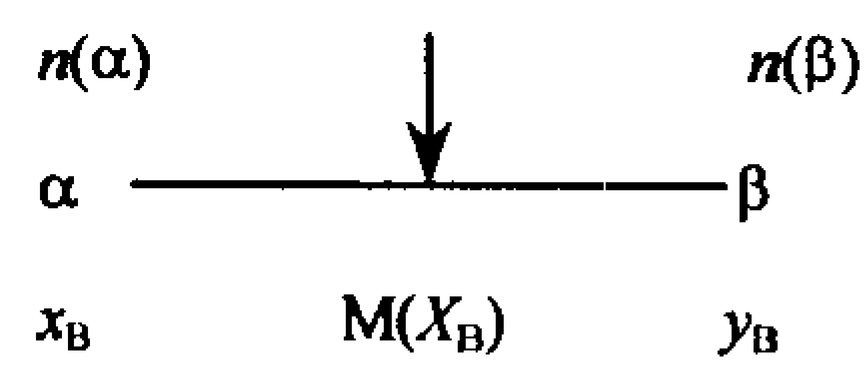


图 5-1

7. 恒沸点（共沸点）

非理想二组分液体混合物不服从拉乌尔定律，若对拉乌尔定律有大的正偏差，则在其压力-组成图中会出现一个最高点，而在温度-组成图中出现一个最低点，此点称为最低恒沸点；若对拉乌尔定律有大的负偏差，则在其压力-组成图上会出现一个最低点，而在温度-组成图中出现一个最高点，此最高点称为最高恒沸点。

在恒沸点，系统气液两相平衡，两相的组成相同。在定温或定压下，该点的自由度数为零。但恒沸点与纯物质的沸点不同，

压力改变时，其温度和组成均发生改变。

存在恒沸点的双液系，通过精馏不能同时得到两个纯组分。

8. 三组分系统组成的等边三角坐标系及其特点

为了便于研究三组分系统在定温定压下的状态与组成间的关系，常采用等边三角形坐标来表示系统的组成；三角形的三个顶点代表三个纯组分，三条边分别表示三个二组分系统，三角形内的任意一点则代表一个三组分系统，这就是三组分系统组成的等边三角坐标系，这一坐标系有如下特点：

① 等含量规则：在三角形内作一条平行某边的直线，则直线上任一点所代表的系统中含对应顶点的组分的量都相等。

② 等比例规则：通过三角形一顶点向其对边作任意一条直线，直线上任一点所代表的系统中含另两个顶点组分的含量之比是相同的。

③ 杠杆规则：由两个三组分系统 D 和 E 混合而成的新系统的组成点 O 必定落在 DE 的连线上，且服从杠杆规则：

$$\text{D 的质量} \times DO = \text{E 的质量} \times OE$$

④ 重心规则：由三个三组分系统 D、E、F 混合而成的新系统的组成点 O 可应用两次杠杆规则来确定：先依杠杆规则求出 D、E 混合后的系统点 G，再依杠杆规则求出由 G、F 混合后的系统点 O。点 O 就是新系统的组成点。

⑤ 背向性规则：如果从三组分液相 S 中析出某顶点 A 组分的晶体，则剩余液相的组成将沿 AS 的延长线，向远离顶点 A 的方向变化。

例 题 解 析

[题 1]　填空题

(1) 一定温度下，蔗糖水溶液与纯水达到渗透平衡时的自由

度数等于____。

(2) 纯物质在一定温度下两相共存时的自由度数等于____________。

(3) NaCl(s)和含有稀盐酸的 NaCl 饱和水溶液的平衡系统，其独立组分数是_____。

(4) 设下列化学反应同时共存并达到平衡(900~1200K)：

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

$$H_2O(g) + CO(g) + CaO(s) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + H_2(g)$$

则该系统的自由度数为_____。

(5) 含 KNO_3 和 NaCl 的水溶液与纯水达到渗透平衡时，其组分数为______，相数为______，自由度数为______。

(6) 在氢和石墨的系统中，加一催化剂，H_2 和石墨反应生成 n 种碳氢化合物，此系统的独立组分数为______。

(7) 一般有机物可以用水蒸气蒸馏法提纯，当有机物的____和_____越大时，提纯一定质量有机物需用的水蒸气量越少，燃料越省。

(8) 完全互溶的双液系中，在 x_B=0.6 处，平衡蒸气压有最高值，那么组成为 x_B=0.4 的溶液在气液平衡时，x_B(g)、x_B(l)、x_B(总)的大小顺序为___________。将 x_B=0.4 的溶液进行精馏时，塔顶将得到____________。

(9) 压力为 $p^{\ominus}$ 时，A 液体与 B 液体在纯态时的饱和蒸气压分别为 40 kPa 和 46.65 kPa，在此压力下，A、B 形成完全互溶双液系。在 x_A= 0.5 时，A 和 B 的平衡分压分别是 13.33 kPa 和 20 kPa，则此二元物系在常压下的 T-x 图为图 5-2 中的_____。

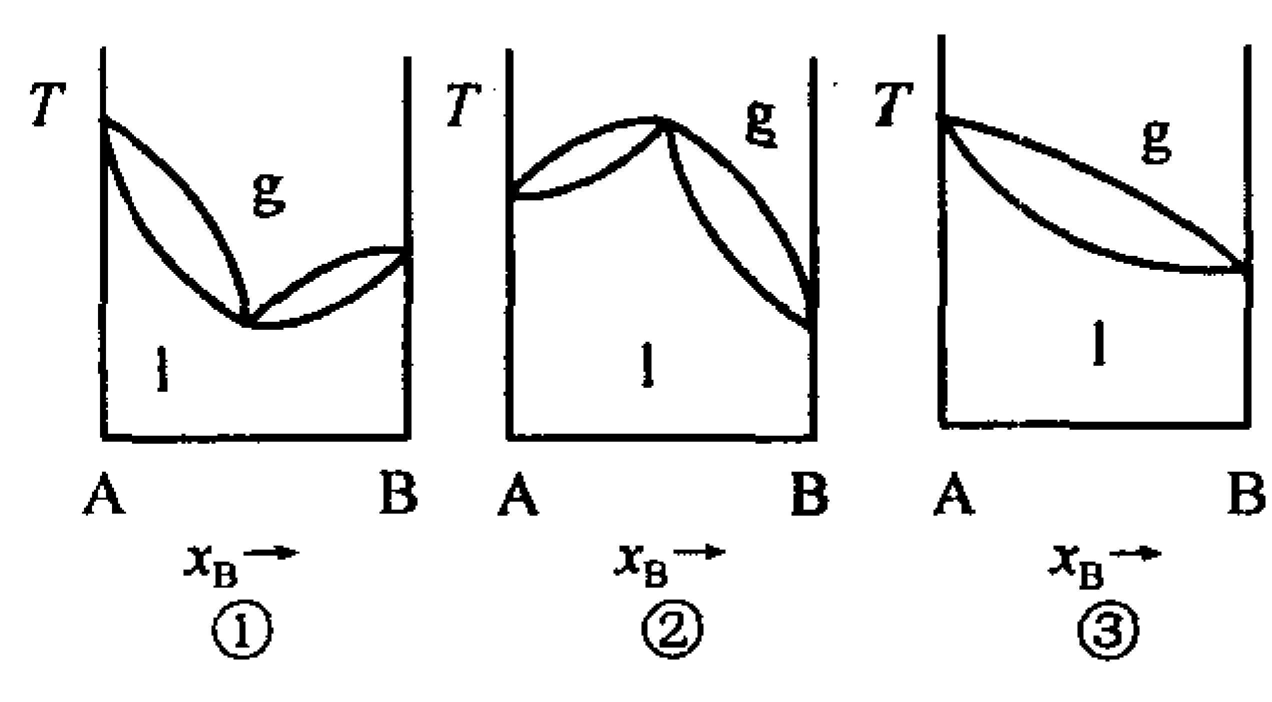


图 5-2

(10) Ag-Sn 系统的相图如图 5-3 所示。

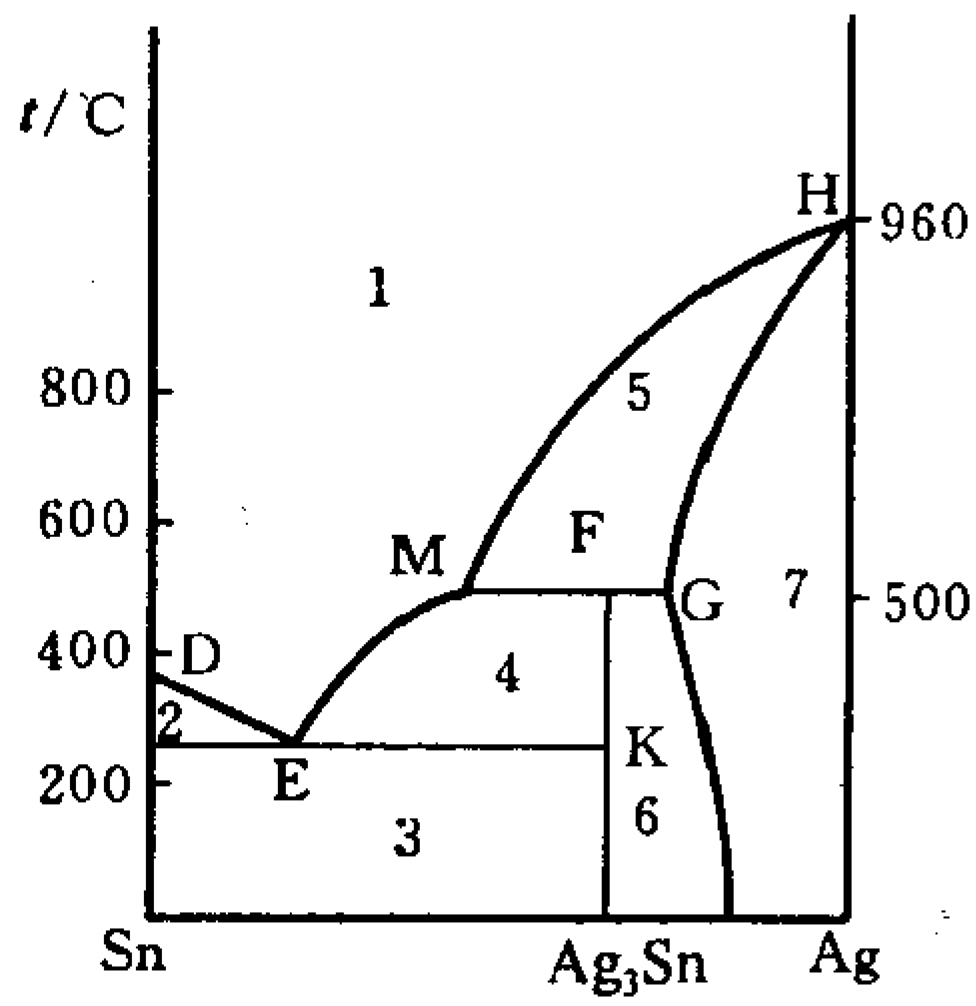


图 5-3

① Ag_3Sn 是一种______化合物；

② E 点称为______，在此温度时对总组成位于 EK 间的某系统加热，则发生的变化为_____；

③ MFG 对应的温度称为______________，在此温度时对总组成位于 MF 间的系统冷却，则发生的变化为_____；

④ 若由一定量的熔液冷却来制取纯 Ag_3Sn 固体，则应使熔液的初始组成处于_____之间；初始组成越接近______，冷却温度越接近_____，可获得的纯 Ag_3Sn 固体就越多。

解 (1) 2（$f^*=C-\Phi+2$）

(2) 0 （$f^*=C-\Phi$）

(3) 2

(4) 3

(5) 3；2；4（$f=C-\Phi+3$）

(6) 2（催化剂不算组分）

(7) 饱和蒸气压；摩尔质量

(8) $x_B(g)>x_B(总)>x_B(l)$；x_B=0.6 的恒沸混合物

(9) ② (对拉乌尔定律产生较大的负偏差)

(10) ①不稳定

②低共熔点；$Sn(s)+Ag_3Sn(s) \longrightarrow$ 组成为 E 的熔液

③转熔温度（或不相合熔点）；$L_M+S_G \longrightarrow Ag_3Sn(s)$

④M 和 E；M 点；t_E

[题 2] 选择题

(1) 一个含有 K^+、Na^+、NO_3^- 及 SO_4^{2-} 四种离子的不饱和水

溶液，其组分数 C 为(　)。

A. 3　　B. 4　　C. 5　　D. 8

(2) 在水中溶解 KNO_3 和 Na_2SO_4 两种盐，形成不饱和溶液，该系统的组分数 C 为(　)。

A. 3　　B. 4　　C. 5　　D. 8

(3) $FeCl_3$ 和 H_2O 能形成 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$、$2FeCl_3 \cdot 7H_2O$、$2FeCl_3 \cdot 5H_2O$、$FeCl_3 \cdot 2H_2O$ 四种水合物，则该系统的独立组分数 C 和在恒压下最多可能平衡共存的相数 Φ 分别为(　)。

A. $C=3$，$\Phi=4$　　B. $C=2$，$\Phi=4$

C. $C=2$，$\Phi=3$　　D. $C=3$，$\Phi=5$

(4) 在 101325Pa 的压力下，I_2 在液态水和 CCl_4 中达到分配平衡(无固态碘存在)，则该系统的自由度数为(　)。

A. $f^*=1$　B. $f^*=2$　C. $f^*=0$　D. $f^*=3$

(5) 298K 时，蔗糖水溶液与纯水达到渗透平衡，则整个系统的独立组分数、相数、自由度数为(　)。

A. $C=2$，$\Phi=2$，$f^*=1$　　B. $C=2$，$\Phi=2$，$f^*=2$

C. $C=2$，$\Phi=1$，$f^*=2$　　D. $C=2$，$\Phi=1$，$f^*=3$

(6) 对恒沸混合物的描述，下列各种叙述中不正确的是(　)。

A. 与化合物一样，具有确定的组成

B. 不具有确定的组成

C. 平衡时，气相和液相的组成相同

D. 其沸点随外压的改变而改变

(7) 如图 5-4 所示，物系处于容器内，容器中间的半透膜只允许 $O_2(g)$ 通过；

① 当物系建立平衡时，物系中存在的相为(　)。

A. 1 个气相，1 个固相

B. 1 个气相，2 个固相

C. 1 个气相，3 个固相

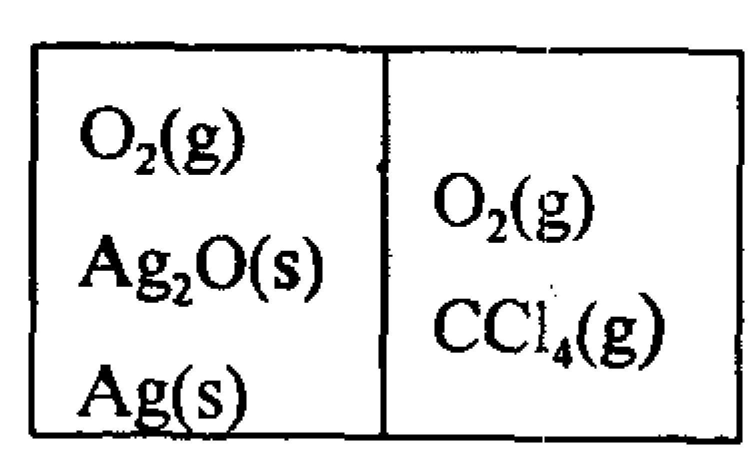


图 5-4

D. 2 个气相，2 个固相

② 当达到渗透平衡时，该系统的自由度为(　)。

A. 1　　B. 2　　C. 3　　D. 4

(8) 由 $CaCO_3(s)$、$CaO(s)$、$BaCO_3(s)$、$BaO(s)$及 $CO_2(g)$构成的平衡物系的自由度为(　)。

A. $f=2$　　B. $f=1$　　C. $f=0$　　D. $f=3$

(9) 已知 A 和 B 可形成固溶体，在 A 中，若加入 B 可使 A 的熔点提高，则当固、液两相平衡时，B 在此固溶体中的含量比 B 在液相中的含量(　)。

A. 高　　B. 低　　C. 相等　　D. 不能确定

(10) Na_2CO_3 可形成三种水合盐：$Na_2CO_3 \cdot H_2O$、$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ 及 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$。常压下将 Na_2CO_3 (s)投入其水溶液中，三相平衡时，一相是 Na_2CO_3 水溶液，一相是 Na_2CO_3 (s)，另一相是(　)。

A. 冰　　B. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O(s)$

C. $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O(s)$　　D. $Na_2CO_3 \cdot H_2O(s)$

(11) 当用三角坐标来表示三组分系统时，若某系统的组成在平行于底边 BC 的直线上变动，则该系统的特点是(　)。

A. B 的百分含量不变　　B. A 的百分含量不变

C. C 的百分含量不变　　D. B 和 C 的百分含量之比不变

(12) 如图 5-5 所示，当物系点在通过 A 点的一条直线上变动时，其特点是(　)。

A. B 和 C 的百分含量之比不变　　B. A 的百分含量不变

C. B 的百分含量不变　　D. C 的百分含量不变

(13) 如图 5-6 所示，在 H_2O-$NaCl$-Na_2SO_4 的三元系中，Na_2SO_4 和 H_2O 能形成水合物 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$（D），在 DBC 区中存在的是(　)。

A. 水合物 D 和溶液

B. 水合物 D、纯 Na_2SO_4 和纯 $NaCl$

C. 水合物 D、纯 NaCl 和组成为 F 的溶液

D. 纯 NaCl、纯 Na_2SO_4 和水溶液

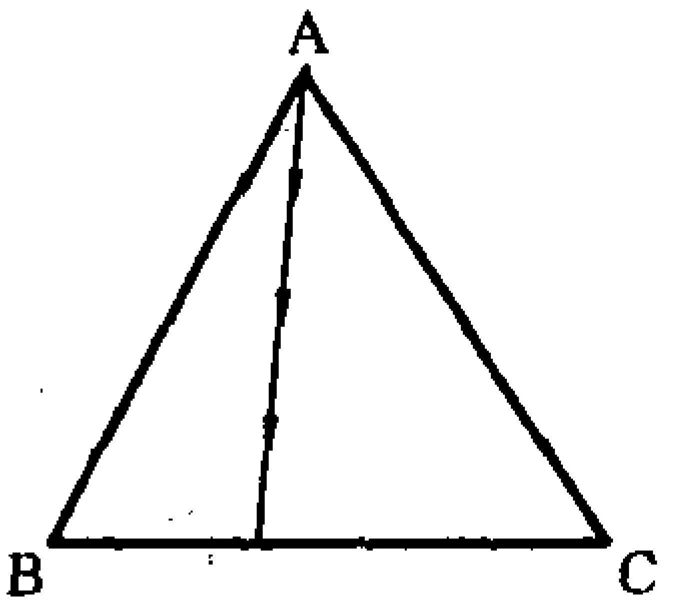


图 5-5

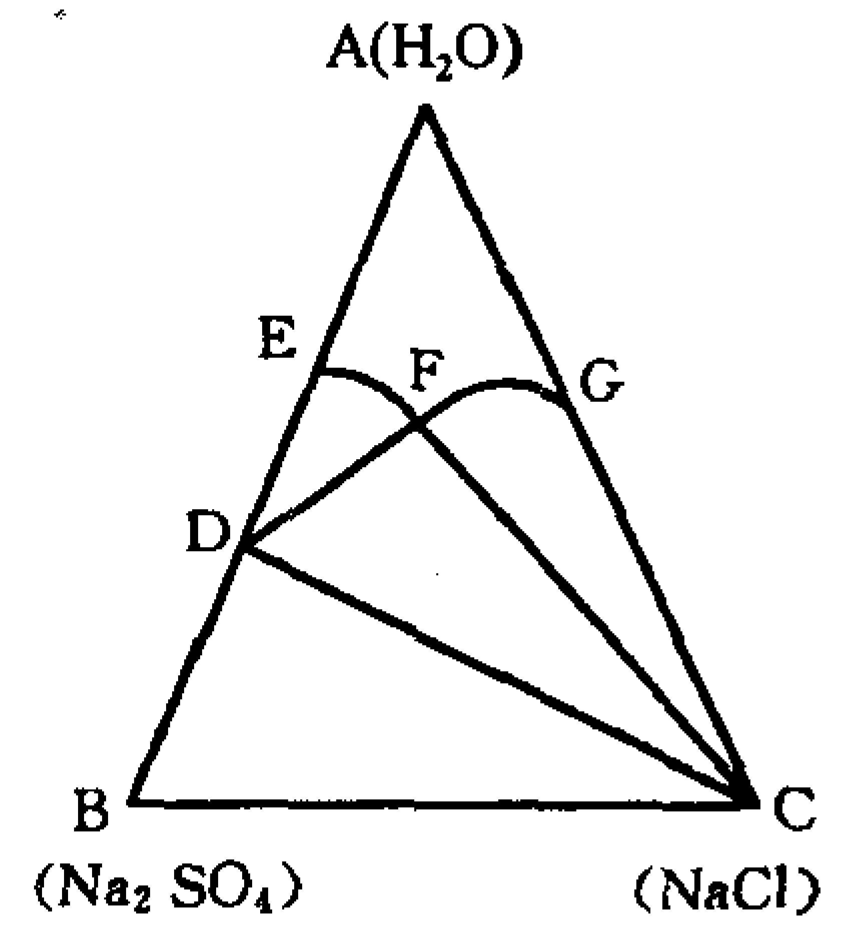


图 5-6

解 (1) B。只有正负离子浓度相等的限制条件

(2) A

(3) C

(4) B (组分数为 3)

(5) B ($f = C - \Phi + 3$)

(6) A

(7) ①D ②B

(8) C (R=2)

(9) A (B 的熔点高)

(10) D (画出相图可得到此结果)

(11) B

(12) A

(13) B

[题 3] 系统由下列物质组成，求其组分数及自由度数。
$NH_4Cl(s)$，NH_4^+ (aq)，Cl^-(aq)，H_2O(l)，H_2O(g)，H_3O^+(aq)，NH_3(g)，OH^- (aq)，NH_4OH(aq)。

解 $S = 8$，$\Phi = 3$，同时存在下列化学平衡：

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$$

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$$

$$NH_3(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4OH(aq)$$

$$2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$$

所以 $R=4$，另还存在电中性限制条件，即正负离子浓度相等：

$$[NH_4^+(aq)] + [H_3O^+(aq)] = [Cl^-(aq)] + [OH^-(aq)]$$

所以 $R'=1$，因此 $C=S-R-R'=3$，$f=2$。

[题 4] 某水溶液中共有 n 种物质，物质的量分数为 x_1，x_2，…，x_n。用一张只允许水出入的半透膜将此溶液与纯水分开。达平衡时，水面上的压力是 p_W，溶液上面的压力为 p_S，二者不等。求此系统的自由度数。

解 解法一 $S=n$，$R=R'=0$，故 $C=n$。纯水与水溶液两相平衡，$\Phi=2$。

由于两相的压力不相等，即 $p_W \neq p_S'$，故

$$f=C-\Phi+3=n+1$$

解法二 描写两相平衡系统状态的热力学变量为：

水溶液相：x_1，x_2，…，x_n，T_S，p_S，共 $n+2$ 个变量；

纯水相：T_W，p_W，共 2 个变量；

故总变量数为 $n+4$。达平衡时，它们之间存在下列三个关系：

$$T_W=T_S,\quad \mu_{H_2O}^{W}=\mu_{H_2O}^{S},\quad \sum_{i=1}^{n}x_i=1$$

所以
$$f=(n+4)-3=n+1$$

[题 5] 请论证下列结论的正确性。

(1) 纯液体在一定温度下其平衡蒸气压随液体受到的外压的变化而改变。

(2) $1dm^3$ 中含 0.2 mol NaCl 的水溶液，在 298K 时只有一个平衡蒸气压。

(3) $1dm^3$ 中含 0.2 mol NaCl 及任意量 KCl 的水溶液,在一定温度下其平衡蒸气压并非定值。

解 (1)在这种情况下两相平衡时压力不等。通常，相律是在各相压力相等下推出的，故不能用。此时，系统有四个变量 $T(g)$、$T(l)$ 、$p(g)$、$p(l)$，而 $T(g)=T(l)$，$\mu[T(g),p(g)]=\mu[T(l),p(l)]$，故四个变量中只有两个是独立变量。今温度一定，$p(g)$与 $p(l)$就只能有一个是可独立改变的。因此 $p(g)$只能随 $p(l)$而变。

(2) $C=2$，$\Phi=2$，且温度和水溶液浓度一定，$f^*=C-\Phi=0$，故蒸气压一定。

(3) $C=3$，$\Phi=2$，且温度与 NaCl 的浓度一定，$f^*=C-\Phi=1$，故蒸气压不能为定值。它将随 KCl 的浓度不同而改变。

[题 6] 将盐 $AlCl_3$ 溶于水中，形成不饱和溶液。若盐不发生水解，则该溶液系统的组分数为多少？若盐发生水解，生成一种氢氧化物沉淀，则组分数又是多少？

解 解法一 不考虑电离。

当盐不水解时，系统的 $S=2$，$C=2$；

当盐发生水解时，$AlCl_3(aq)+3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(s)+3HCl(aq)$ 则系统的 $S=4$，$R=1$，$C=3$。

解法二 考虑电离。

当盐不水解时，系统的 $S=5$（Al^{3+}、Cl^-、H^+、OH^-、H_2O），存在一个化学平衡：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

则 $R=1$，另外，还存在 $[Al^{3+}]=3[Cl^-]$，$[H^+]=[OH^-]$，$R'=2$，故 $C=2$。

当盐水解时，系统的 $S=6$ [Al^{3+}、Cl^-、H^+、OH^-、H_2O 、$Al(OH)_3(s)$]，但系统中存在两个独立化学平衡：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3(s) + 3H^+$$

则 $R=2$，同时，还存在 $[Al^{3+}]+[H^+]=[Cl^-]+[OH^-]$，$R'=1$，故 $C=3$。

[题 7] 固态苯和液态苯的蒸气压与温度的关系分别如下：

$$\lg[p(\mathrm{s})/\mathrm{Pa}] = 11.971 - 2310\,\mathrm{K}/T$$
$$\lg[p(\mathrm{l})/\mathrm{Pa}] = 10.097 - 1784\,\mathrm{K}/T$$

求：(1)苯的三相点温度及三相点的蒸气压；(2)苯在三相点时的熔化焓及熔化熵。

解 (1) 三相点时，$p(\mathrm{s}) = p(\mathrm{l})$

即 $$11.971 - 2310\,\mathrm{K}/T = 10.097 - 1784\,\mathrm{K}/T$$

解得 $$T = 279.2\ \mathrm{K}$$

将 T 代入上述任一蒸气压与温度的关系式中，得

$$p = 4977\mathrm{Pa}$$

(2) 由克-克方程 $\lg(p/\mathrm{Pa}) = -\dfrac{\Delta H_\mathrm{m}}{2.303RT} + C$

并对比题给关系式，有

$$\Delta_\mathrm{sub}H_\mathrm{m} = 2.303\times8.314\times2310\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = 44.23\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$\Delta_\mathrm{vap}H_\mathrm{m} = 2.303\times8.314\times1784\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = 34.16\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

故 $$\Delta_\mathrm{fus}H_\mathrm{m} = \Delta_\mathrm{sub}H_\mathrm{m} - \Delta_\mathrm{vap}H_\mathrm{m} = 10.07\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$\Delta_\mathrm{fus}S_\mathrm{m} = \Delta_\mathrm{fus}H_\mathrm{m}/T = 36.07\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

[题 8] 对单组分系统，在三相点附近，固相与气相的平衡曲线(T-p 曲线)对温度轴的陡度一般地说比液相与气相的要更陡些。给出这一事实的热力学解释。

解 由克拉贝龙方程，在气固平衡和气液平衡时分别有：

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_{\mathrm{g\text{-}s}} = \frac{S_\mathrm{m}(\mathrm{g}) - S_\mathrm{m}(\mathrm{s})}{V_\mathrm{m}(\mathrm{g}) - V_\mathrm{m}(\mathrm{s})},\quad \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_{\mathrm{g\text{-}l}} = \frac{S_\mathrm{m}(\mathrm{g}) - S_\mathrm{m}(\mathrm{l})}{V_\mathrm{m}(\mathrm{g}) - V_\mathrm{m}(\mathrm{l})}$$

而 $$S_\mathrm{m}(\mathrm{g}) > S_\mathrm{m}(\mathrm{l}) > S_\mathrm{m}(\mathrm{s}),\quad V_\mathrm{m}(\mathrm{g}) >> V_\mathrm{m}(\mathrm{l}),\quad V_\mathrm{m}(\mathrm{g}) >> V_\mathrm{m}(\mathrm{s})$$

则 $$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_{\mathrm{g\text{-}s}} \approx \frac{S_\mathrm{m}(\mathrm{g}) - S_\mathrm{m}(\mathrm{s})}{V_\mathrm{m}(\mathrm{g})} > \frac{S_\mathrm{m}(\mathrm{g}) - S_\mathrm{m}(\mathrm{l})}{V_\mathrm{m}(\mathrm{g})} \approx \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_{\mathrm{g\text{-}l}}$$

所以 $$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_{\mathrm{g\text{-}s}} > \left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}p}\right)_{\mathrm{g\text{-}l}}$$

[题 9] 设 A、B 两种液体能形成理想液态混合物，353.15K

时，在体积为 15dm³ 的容器中，加入 0.3 mol 的 A 和 0.5 mol 的 B，混合物在容器内达到气、液两相平衡，测得系统的压力为 102.655 kPa，液相中 B 的物质的量分数 x_B = 0.55。求两纯液体在 353.15K 时的饱和蒸气压 p_A^*、 p_B^*。(设液相体积可忽略不计，气体为理想气体。)

解 根据题意，由杠杆规则画出结线及有关坐标如图 5-7 所示。图中，M 点为系统的物系点，组成为 X_B；L 点为液相点，组成为 x_B；G 点为气相点，组成为 y_B；$n(\text{l})$ 与 $n(\text{g})$ 分别为液相和气相的物质的量。由条件，有：

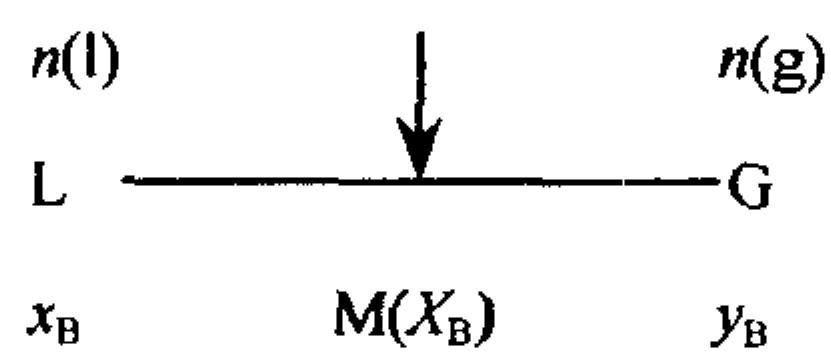


图 5-7

$$n(\text{g}) = RT/pV = 0.5244 \text{ mol}$$

$$n(\text{l}) = n(\text{总}) - n(\text{g}) = 0.2756 \text{ mol}$$

$$X_B = 0.8/0.5 = 0.625$$

由杠杆规则得：

$$n(\text{l})\,(X_B - x_B) = n(\text{g})\,(y_B - X_B)$$

解得

$$y_B = 0.6644$$

又由拉乌尔定律及分压定律得：

$$p_B^* = p_B/x_B = y_B p(\text{总})/x_B = 124.0\,\text{kPa}$$

$$p_A^* = p_A/x_A = \left(p(\text{总}) - p_B^* x_B\right)/x_A = 76.57\,\text{kPa}$$

[题 10] 铅的熔点为 T_f^*=600K，银的熔点为 1233K，铅与银的低共熔温度为 T_f=578K，铅的摩尔熔化焓 $\Delta_{fus}H_m$ = 4.858 kJ • mol⁻¹，求低共熔物的组成。

解 设溶液为理想的，铅在低共熔物中的物质的量分数为 x_A，铅的熔化焓与温度无关，则由凝固点降低公式：

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{fus}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f}\right)$$

解得

$$x_A = 0.964$$

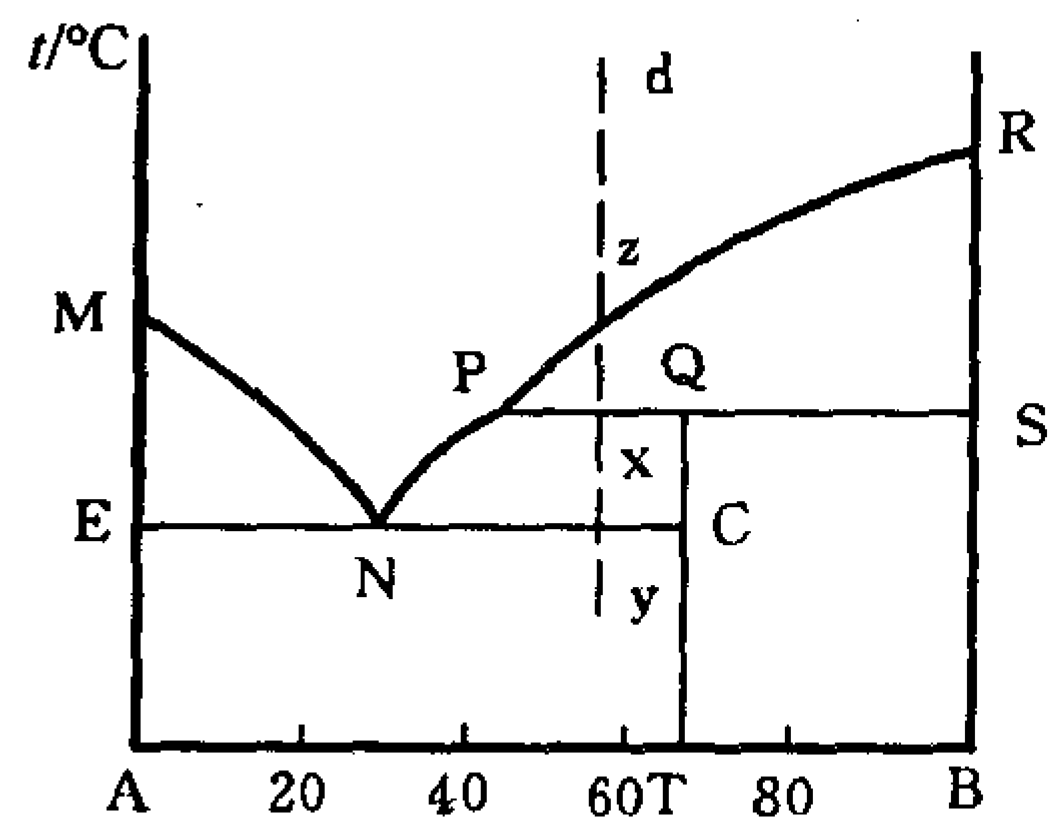


图 5-8

[题 11] 图 5-8 是 A、B 两化合物的等压固液相图。请指出：

(1) N、P、Q 各点的相态及相数并说明这些点所代表的意义；

(2) 由 d 点降温到 y 点过程中系统相态的变化情况。

解 (1) A 和 B 会形成不稳定化合物 T。N、P、Q 各点的相态、相数及这些点所代表的意义列于下表：

点	相态	相数	点所代表的意义
N	L_N+A(s)+T(s)	3	A 与 T 的最低共熔点
Q	L_P+T(s)+B(s)	3	T 的不相合熔点
P	L_P	1	转熔反应的液相点

其中 L_N、L_P 分别表示组成为 N、P 的熔液。

(2) 由 d 点代表的熔液降温到 z 点后，开始析出固体 B，继续降温，B 不断析出而熔液组成沿 zP 线变化，降温到 x 点后不稳定化合物 T 开始析出，此时下列放热的转熔反应进行：

$$B(s) + L_P \rightleftharpoons T(s)$$

这时，三相共存，温度维持不变，L_P 熔液相的组成为 P。直到 B(s) 消失后，温度再继续下降，T 不断析出，而与之平衡的液相组成沿 PN 线变化。温度降到 y 点后，开始析出固体 A，此时 L_N+A(s)+T(s) 三相共存，温度维持不变，待组成为 N 的 L_N 熔液相消失后温度才继续下降。

[题 12] NaCl-H_2O 二组分系统，在−21°C 时有一个低共熔点，此时冰、NaCl·$2H_2O$(s)和浓度为 23.3%(质量分数)的 NaCl 水溶液平衡共存。在−9°C 时，不稳定化合物 NaCl·$2H_2O$ 分解，

生成无水氯化钠和 27%的氯化钠水溶液。已知无水氯化钠在水中的溶解度受温度的影响不大(当温度升高时溶解度略有增加)。

(1) 绘出此系统定压相图，并标明各相区的相态；

(2) 若将 1.00 kg 的 28%的 NaCl 溶液由 160°C 冷到 −10°C，问此过程中最多能析出多少纯氯化钠？

解 (1) 作相图如图 5-9 所示。

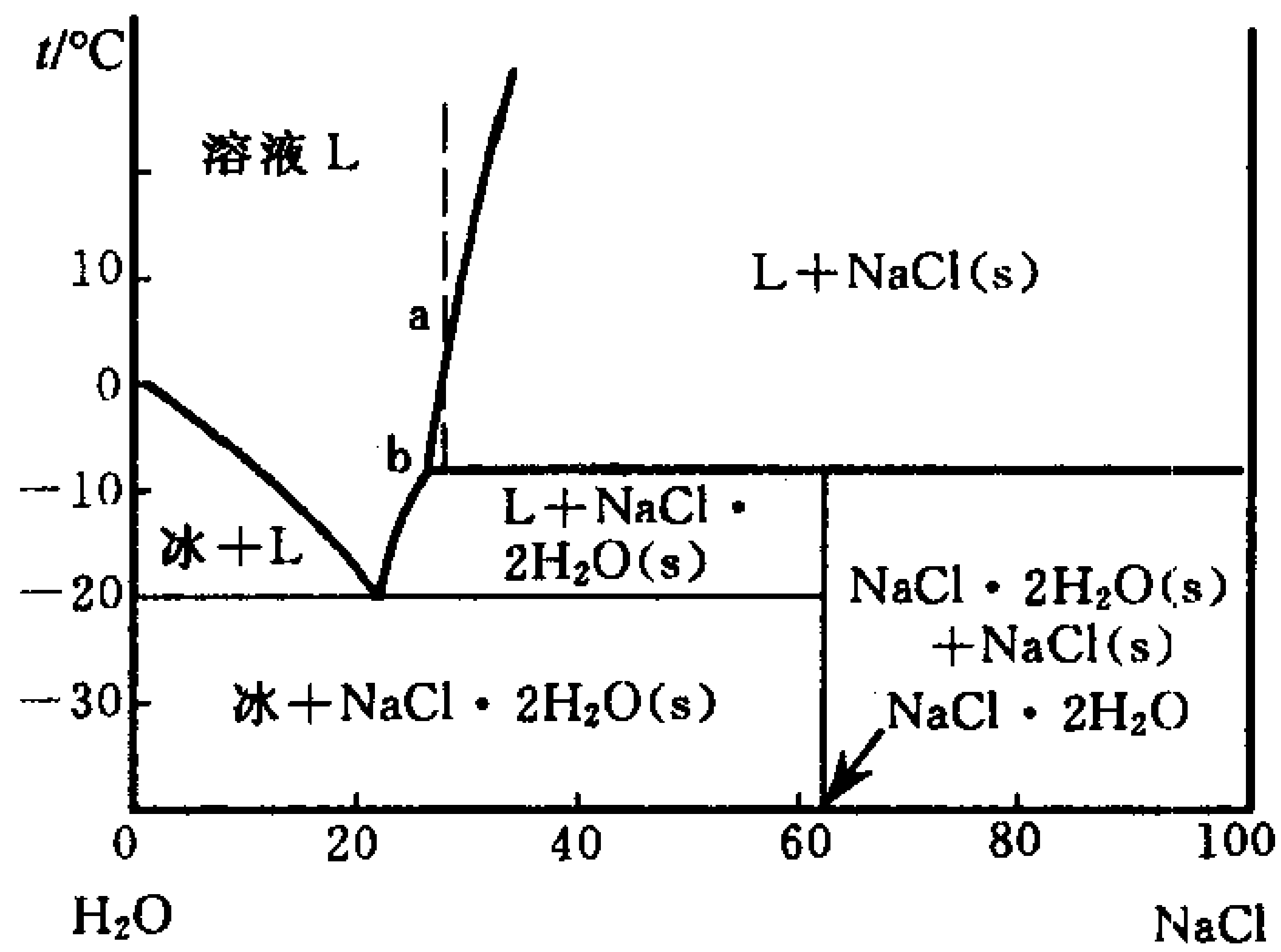


图 5-9

(2) 28%的 NaCl 溶液冷却至 a 点(−4°C)时，开始析出 NaCl 固体。冷却到 b 点(−9°C)时，$NaCl \cdot 2H_2O(s)$开始析出，接近 b 点的三相线时，析出的纯 NaCl 最多，设其为 x 克，根据杠杆规则，有

$$(1000-x)(0.28-0.27)=x(1-0.28)$$

解得 $$x=13.7\text{g}$$

[题 13] 某 A、B 二组分系统的凝聚相图如图 5-10 所示。

(1) 指出各相区的相态；

(2) 绘出图中状态点 a、b、c 的冷却曲线(步冷曲线)，并注明各阶段的相变化。

解 (1) 各相区的相态如下表所示：

相区	1	2	3	4	5	6	7	8	9
相态	熔液 L	L+α(s)	L+β(s)	α(s)	α(s)+β(s)	β(s)	L+γ(s)	β(s)+γ(s)	γ(s)

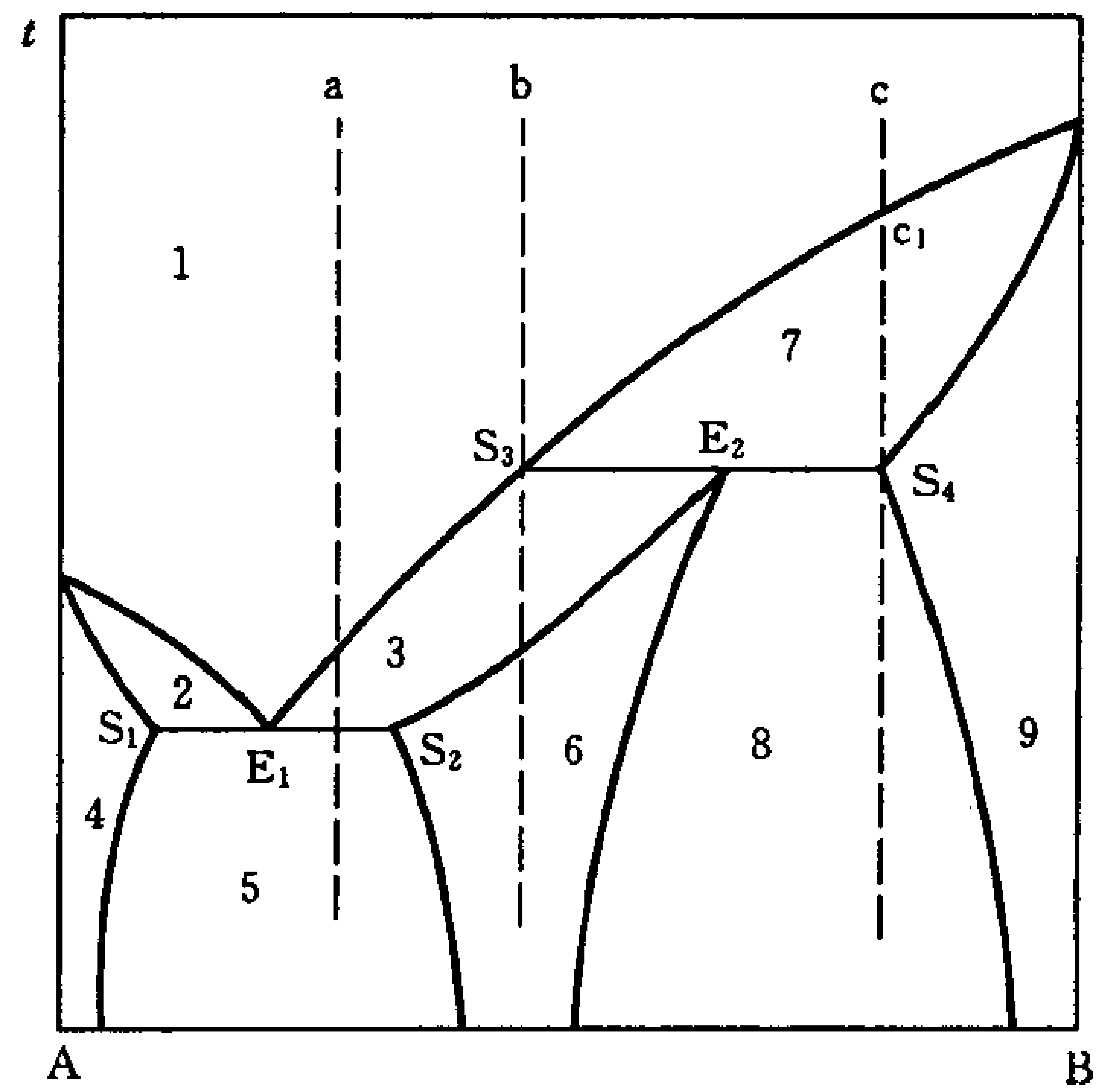


图 5-10

(2) 各冷却曲线如图 5-11 所示。

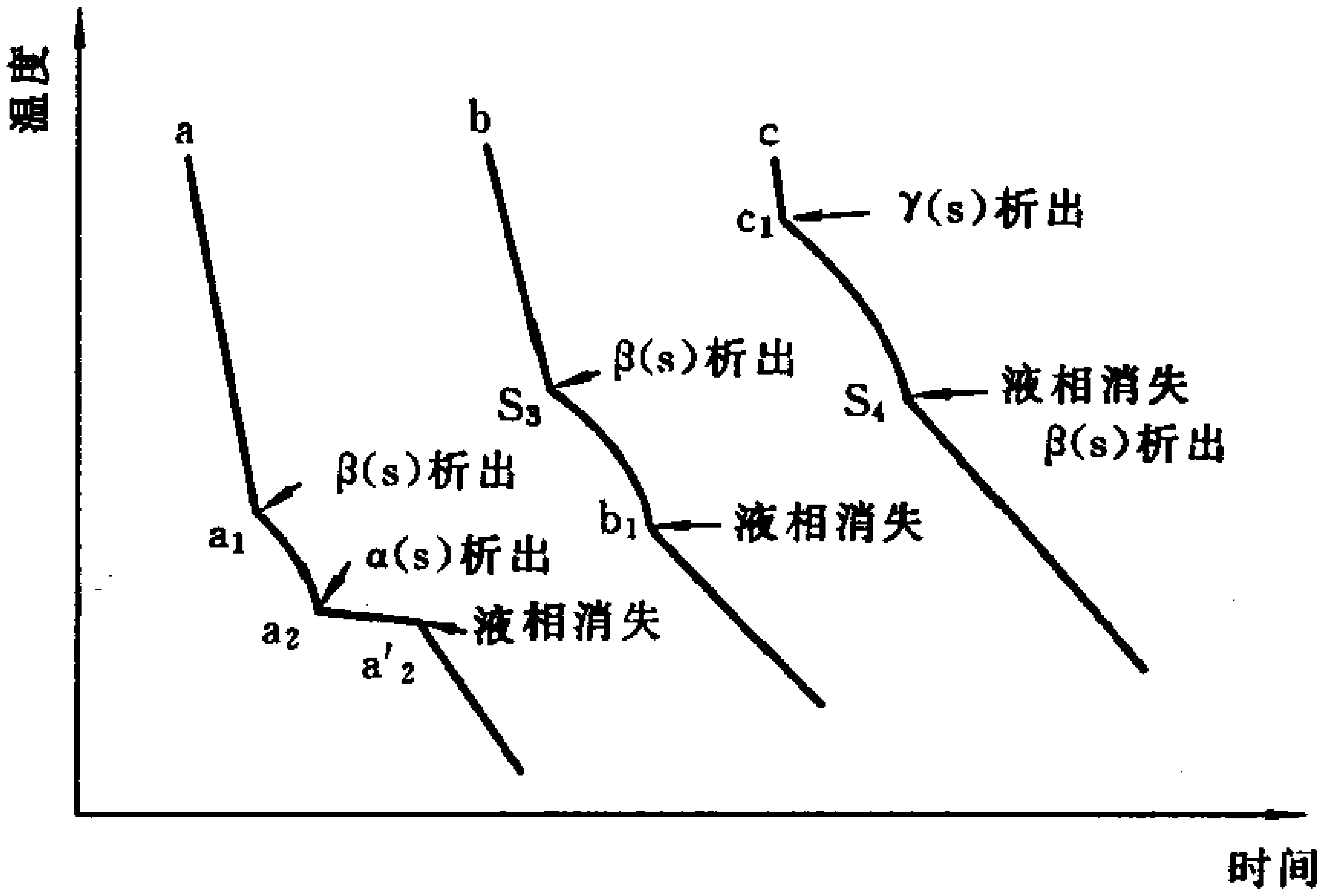


图 5-11

[题 14] Bi-Zn 相图如图 5-12 所示，由相图说明：

(1) 各相区存在的相态；

(2) 527K 时，固相 Bi 与 13%Zn 的熔液达到平衡，若以纯固体 Bi 为标准态，计算熔液中 Bi 的活度；

(3) 750K 时，35%Zn 的熔液与 86%Zn 的熔液达到平衡。若以纯液态 Bi 为标准态，两种熔液的 Bi 的活度应有什么关系？

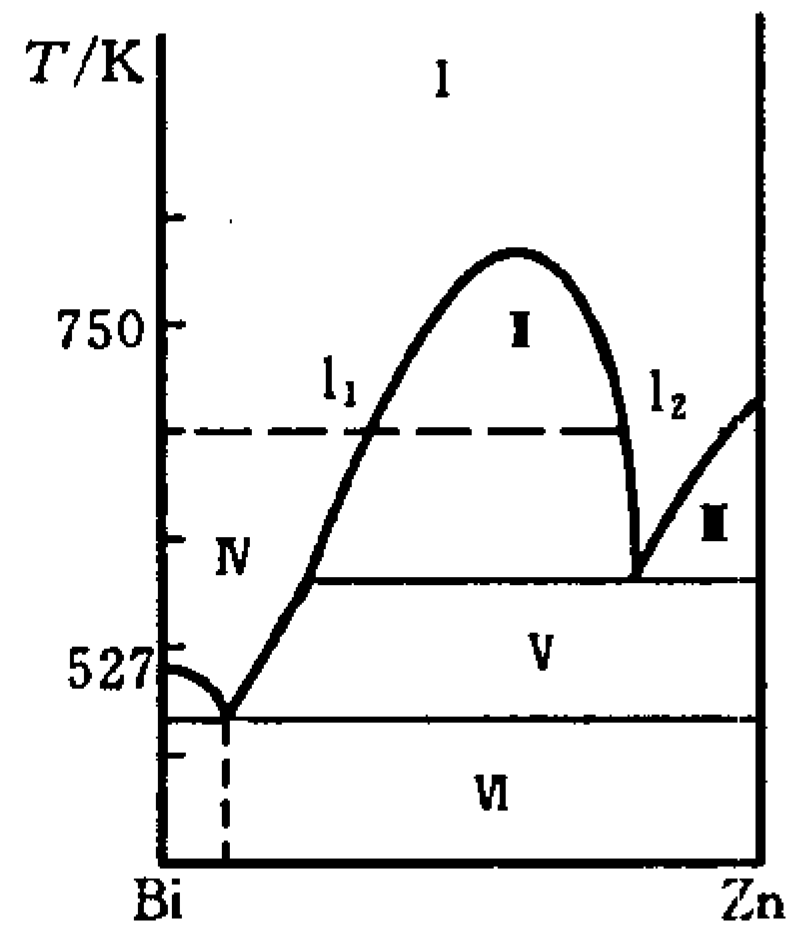


图 5-12

解 (1) 各相区、相态列入下表：

相区	I	II	III	IV	V	VI
相态	熔液 l	l_1+l_2	l+s(Zn)	l+s(Bi)	l+ s(Zn)	s(Bi)+ s(Zn)

(2) 平衡时有

$$\mu(\mathrm{Bi,s})=\mu(\mathrm{Bi,l})$$

而

$$\mu(\mathrm{Bi,s})=\mu^*(\mathrm{Bi,s})$$

$$\mu(\mathrm{Bi,l})=\mu^*(\mathrm{Bi,l})+RT\ln a(\mathrm{Bi})$$

以纯固态 Bi 为标准态，则

$$\mu(\mathrm{Bi,l})=\mu^*(\mathrm{Bi,s})+RT\ln a(\mathrm{Bi})$$

所以

$$RT\ln a(\mathrm{Bi})=0$$

$$a(\mathrm{Bi})=1$$

(3) 因 l_1 与 l_2 达到平衡，有

$$\mu(\mathrm{Bi},l_1)=\mu(\mathrm{Bi},l_2)$$

以纯液态 Bi 为标准态，则

$$\mu^*(\mathrm{Bi,l})+RT\ln a(\mathrm{Bi},l_1)=\mu^*(\mathrm{Bi,l})+RT\ln a(\mathrm{Bi},l_2)$$

所以

$$a(\mathrm{Bi},l_1)=a(\mathrm{Bi},l_2)$$

注意，二者的浓度并不相等，因活度系数不相等。

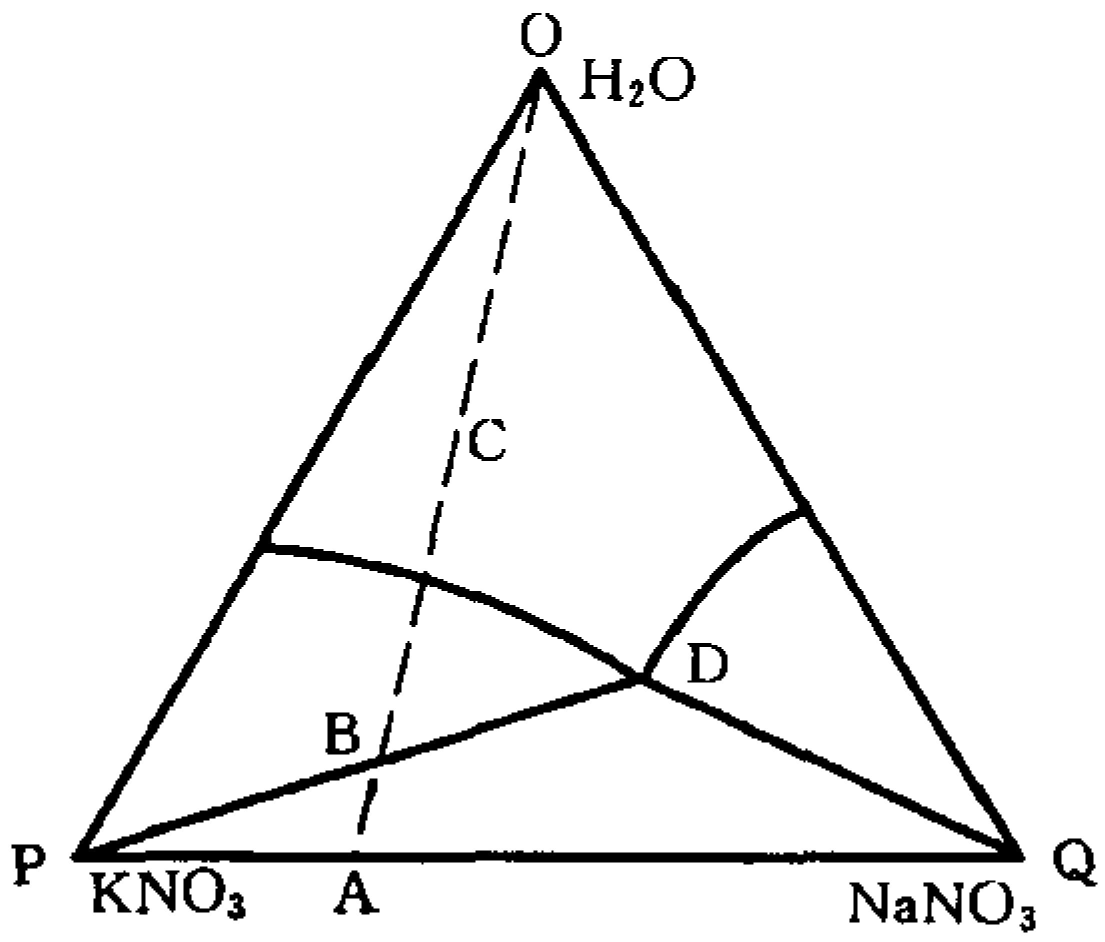


图 5-13

[题 15] 图 5-13 所示的为 KNO_3-$NaNO_3$-H_2O 三组分系统相图。现有 10kg 的 KNO_3 和 $NaNO_3$ 的混合盐(固体)，其中含 $NaNO_3$30%，含 $KNO_3$70%（质量分数）问：

(1) 如果在混合盐中加入水，则可得到哪一种纯盐固体?

(2) 如果在此混合盐中加入 10 kg 的水，则平衡时为几相?

(3) 相区 DPQ 为几相? 是哪几相? 如果一物系点落在此相区内，符合什么规则?

解 (1) 可得 KNO_3 固体。混合盐应在相图中的 A 点，加水后系统将沿 AO 线移动，至 B 点时，$NaNO_3$ 全部溶解，此盐溶液对于 KNO_3 为饱和溶液，故可得纯 KNO_3 固体。

(2) 一相。按三组分系统的杠杆规则，混合盐加 10kg 水后的新系统应在 AO 线的中点 C，此点落在单相区，溶液对于 KNO_3 和 $NaNO_3$ 均为未饱和溶液。

(3) 三相；是纯固体 KNO_3、纯固体 $NaNO_3$ 和组成为 D 的对于 KNO_3 及 $NaNO_3$ 都饱和的溶液。当物系点落在此相区内时，三相的比例应符合重心规则。

习题精粹

1. 指出下列平衡系统的组分数、自由度数或条件自由度数:

(1) $NH_4Cl(g)$ 部分分解为 $NH_3(g)$和 $HCl (g)$;

(2) 若在(1)的系统中额外加入少量的 $NH_3(g)$;

(3) $NH_4HS(s)$和任意量的 $NH_3(g)$及 $H_2S(g)$平衡;

(4) C(s)、CO(g)、CO_2(g)、O_2(g)在 1000°C 时达到平衡时。

2. $CaCO_3$(s)在高温下分解为 CaO(s)和 CO_2(g)。请根据相律解释下述实验事实：

(1) 在一定压力的 CO_2 气体中加热 $CaCO_3$(s)，实验表明，加热过程中在一定的温度范围内 $CaCO_3$(s)不会分解；

(2) 若保持 CO_2 气体的压力恒定，实验表明，只有一个温度使 $CaCO_3$(s)和 CaO(s)的混合物不发生变化。

3. (1) 使固体 NH_4Cl 分解达到平衡的系统保持恒温而通入 HCl(g)，系统压力是否改变？

(2) 使固体 $CaCO_3$ 分解达到平衡的系统保持恒温而通入 CO_2(g)，系统压力是否改变？

4. 请确定下列平衡系统的组分数和自由度数：

(1) 20°C 时，CO_2 气体与其水溶液平衡；

(2) 标准压力下，KCl 固体与其水溶液平衡；

(3) 标准压力下，$CHCl_3$ 溶于水和水溶于 $CHCl_3$ 的两个溶液平衡。

5. 在定温或定压的相图中，恒沸点的自由度数为多少？

6. NaCl 水溶液与纯水达到渗透平衡。在 293K 时纯水面上的压力为 p_W，问 NaCl 水溶液上的压力 p_S 是否为定值？

7. 共沸（熔）物是混合物还是化合物？为什么？

8. 已知 A 与 B 可构成低共沸混合物，纯 A 的沸点低于纯 B 的沸点。若将任意比例的 A+B 系统放在一个精馏塔中蒸馏，则在塔顶馏出物应是什么？为什么？

9. 试说明低共熔过程与转熔过程的异同。

10. 某有机物与水不互溶，在标准压力下用水蒸气蒸馏时，于 90°C 沸腾，馏出物中水的质量分数为 24.0%，已知 90°C 时水的蒸气压为 70.13kPa，估算该有机物的摩尔质量。

11. 图 5-14 为组分 A 与 B 完全互溶的温度-组成图，问：

(1) 为什么说在两相区的物系点是虚点，而相点是实点？

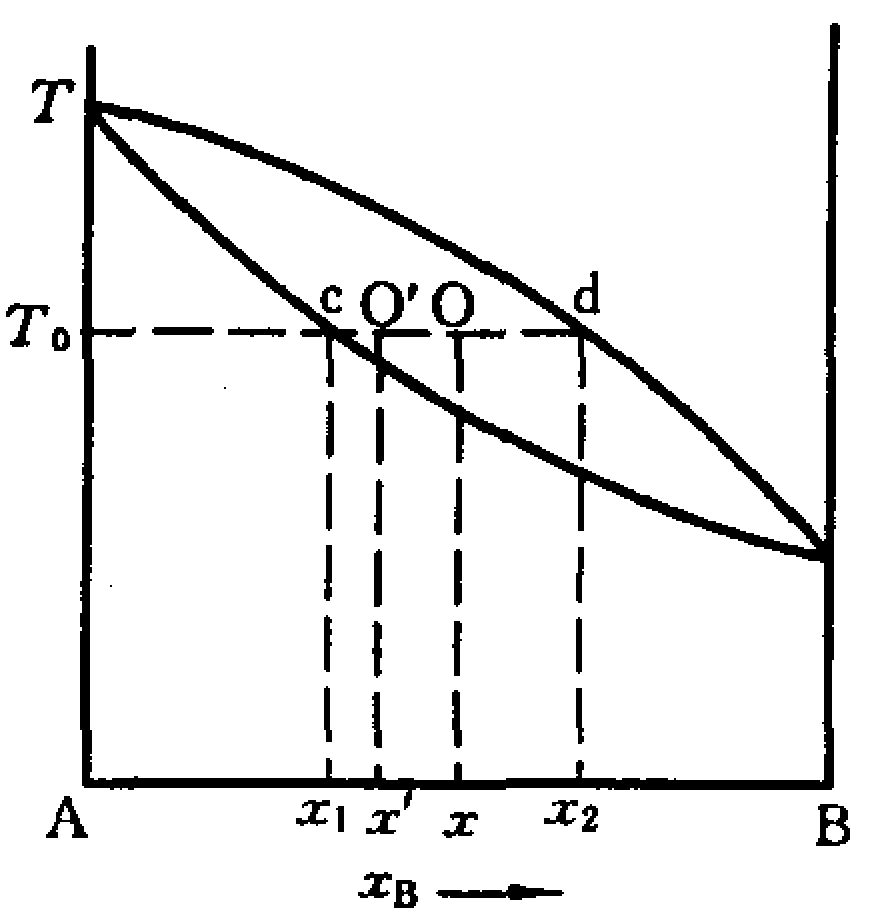


图 5-14

(2) 为什么总组成不同的两个系统(O 与 O′；组成分别为 x 与 x')，在相同的温度 T_0 下落在两相区内时会分成两个组成相同的共轭相 c 和 d？

(3) 由 O 与 O′分离出的 c 和 d 有无不同之处？

12. 请指出 Al-Zn 等压相图(见图 5-15)中，1~9 相区的相态、相数及自由度数。

13. 指出 Mg-Pb 相图(见图 5-16)中各相区的相态、相数及自由度数。

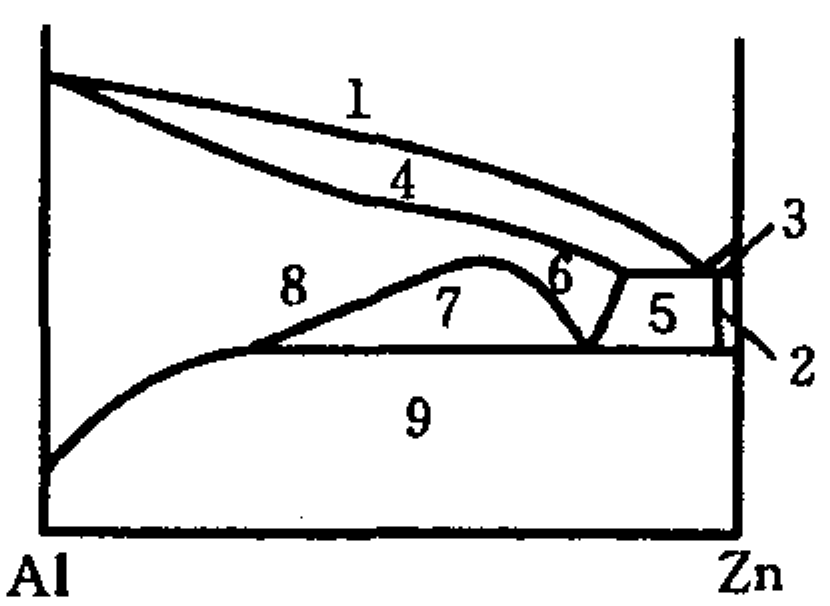


图 5-15

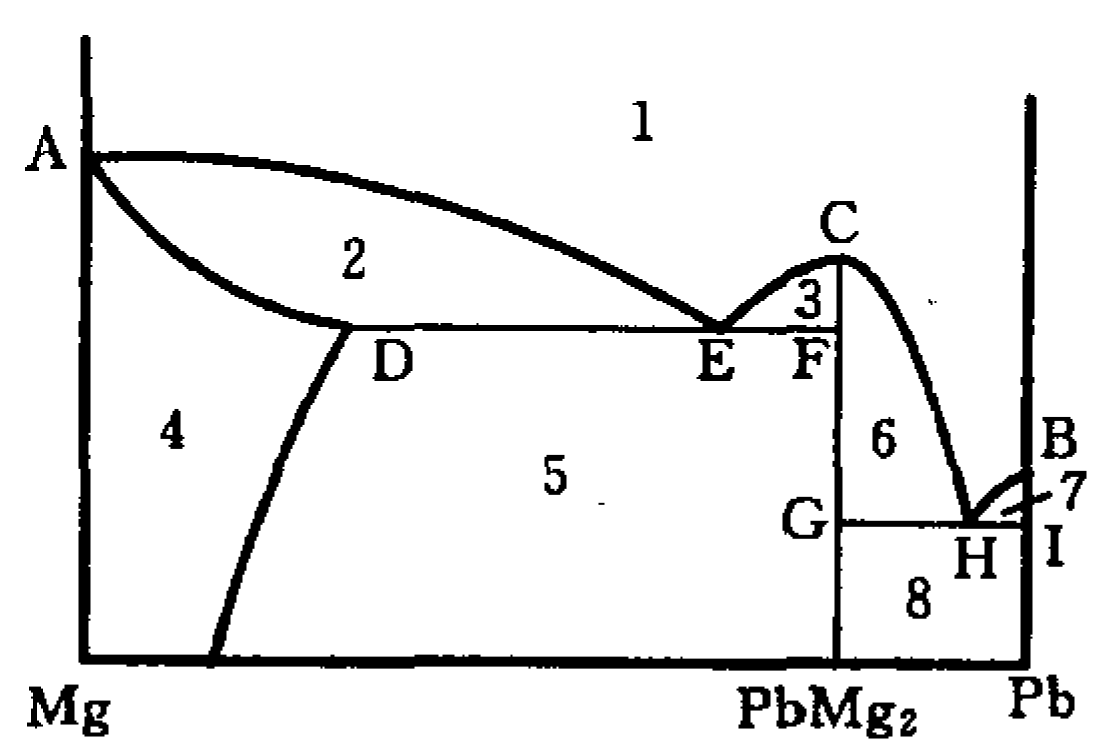


图 5-16

14. 图 5-17 所示的是盐 MX 和它的水合物溶解度相图，标出各相区的相态。

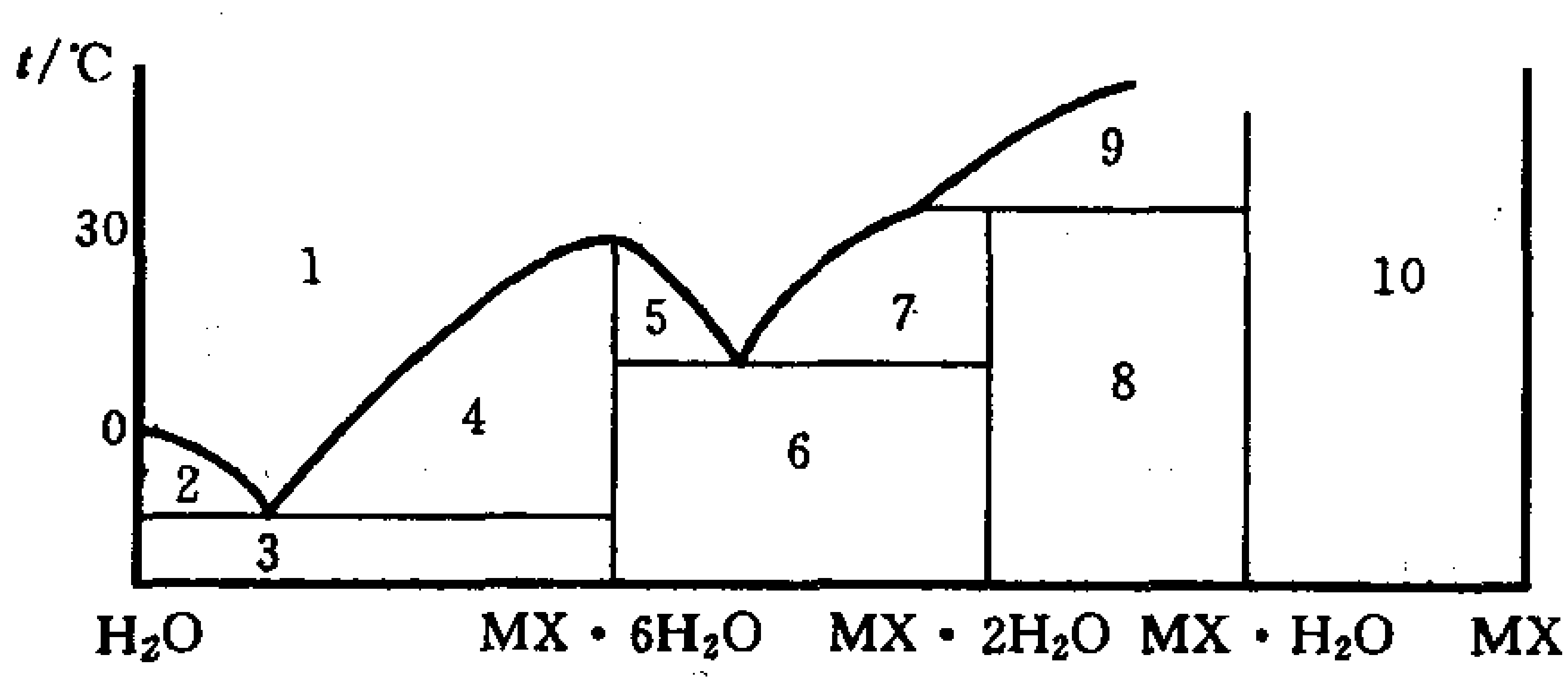


图 5-17

15. 图 5-18 给出了 SiO_2-Al_2O_3 在高温区间的相图。在高温下 SiO_2 有鳞石英和白硅石两种变体，Al_2O_3 只有刚玉一种变体。莫来石的化学式为 $3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$，是无相合熔点的化合物。

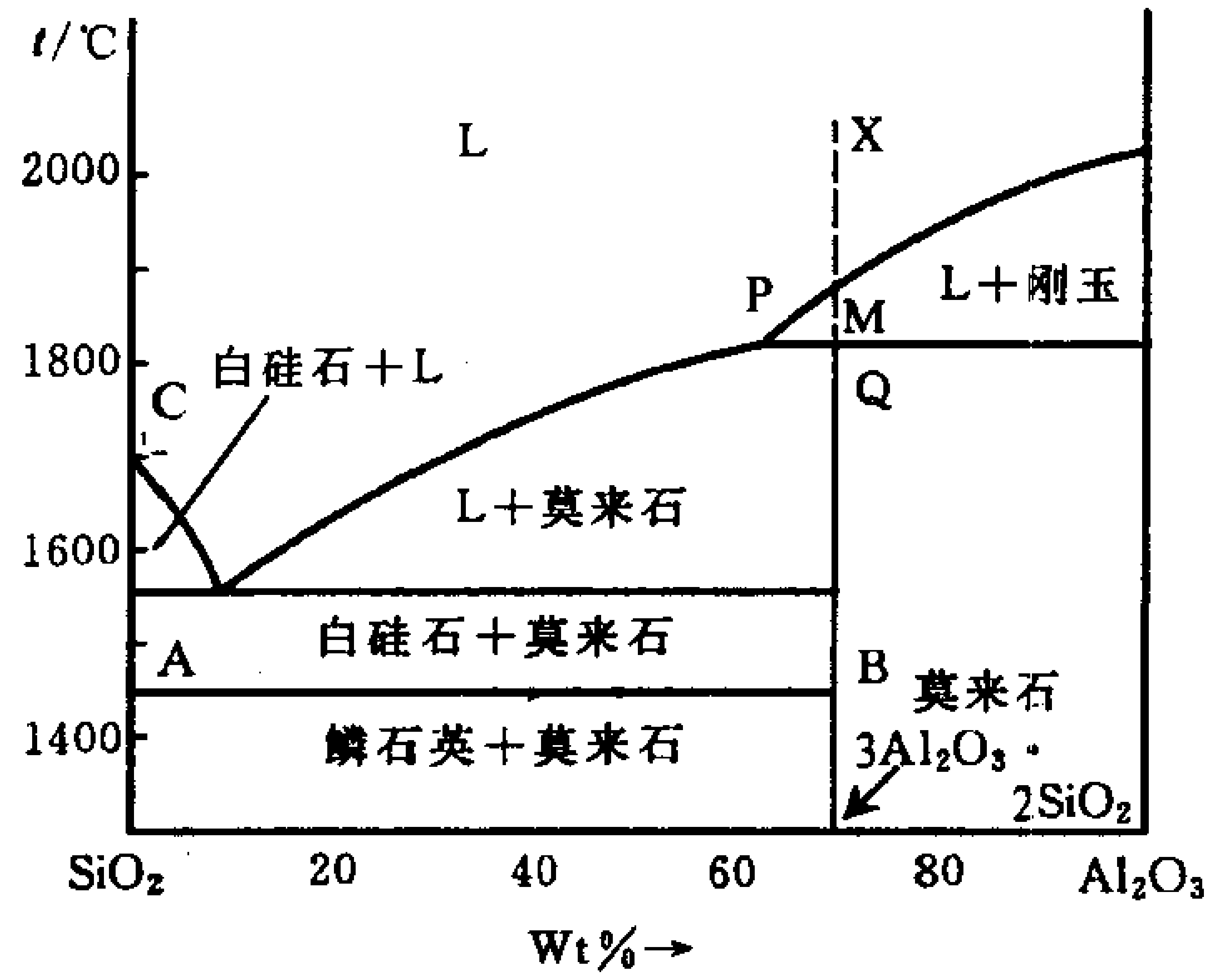


图 5-18

(1) 指出物系点 X、M、Q 的相态；

(2) AB 线为几相线？并指明其相态；

(3) 指出 SiO_2 从 1400°C 升温至 1800°C 所发生的相变情况；

(4) 现在需要一种以刚玉为骨架，外表包以一定厚度莫来石结构的催化剂载体，根据相图应如何用现成的刚玉粉来制取这样的产品？

16. KCl 和 K_2TaF_7 形成化合物 $KCl\cdot K_2TaF_7$，其熔点为 758°C，并且在 KCl 的物质的量分数为 0.2 和 0.8 时，分别与 KCl、K_2TaF_7 形成两个低共熔体，低共熔点均为 700°C，KCl 的熔点为 770°C，K_2TaF_7 的熔点为 726°C。

(1) 画出系统的定压相图；

(2) 标明相图中各区的相态；

(3) 应用相律说明系统在低共熔点的自由度数。

17. 对 FeO-MnO 二组分系统，已知 FeO 和 MnO 的熔点分别为 1370°C 和 1785°C，在 1430°C 时，含有 30%和 60%（质量分数）MnO 的二固态熔液间发生转熔变化，与其平衡的液相组成为 15%。根据上述数据，

(1) 绘制此系统定压相图，标明各相区的相态。

(2) 当一含 28% MnO 的二组分系统由 1600°C 缓慢冷至

1200°C 时，途经哪些变化？

习题精粹解答

1. (1) $C=1$，$f=1$。因 $S=3$，$\Phi=1$；而 $R=1$，$R'=1$。

(2) $C=2$，$f=2$。因 $R'=0$。

(3) $C=2$，$f=2$。因 $S=3$，$\Phi=2$，而 $R=1$，$R'=0$。

(4) $C=2$，$f=2$。因 $S=4$，$\Phi=2$；而 $R=1$，$R'=0$。

2. 系统的物种数 S=3，有一个化学反应，故 R=1，因 CaO(s) 与 CO_2(g)不在同一相，无(附加)浓度限制条件，R'=0。所以 C=2，在压力一定的条件下，系统的自由度数 $f^*=C-\Phi+1=3-\Phi$。

(1) 系统存在两相，f^*=1，这表明温度可在一定范围内变化而不产生新相，即 $CaCO_3$(s)不会分解。

(2) 此时系统有三相共存，f^*=0，故温度为定值。

3. (1) 改变。C=2，f^*= 1，指定温度下，压力可改变而保持多相平衡。

(2) 不改变。C=2，f^*= 0，指定温度后，压力不可改变。只增加了 $CaCO_3$ 的量。

4. 三个系统的组分数均为 $C=3$，$\Phi=2$，$f^*=1$。

5. 自由度数为零。因在恒沸点液相和气相的组成相同，多了一个限制条件，所以 $f^*=C-\Phi=0$。

6. $f^*=C-\Phi+1=1$。p_S 不为定值，它将随溶液的浓度变化而改变。

7. 共沸(熔)物是混合物。因为当改变压力时，共沸(熔)点温度随之改变，共沸(熔)物的组成也相应改变；而化合物的组成不随压力改变而改变。

8. 低共沸混合物。由精馏原理可知，高沸点物质留在塔底，低沸点物质由塔顶馏出。而低共沸混合物的沸点较纯 A 或纯 B 都低，所以，塔顶馏出物为低共沸混合物。

9. 相同之处：都是一个液相和两个固相平衡共存，自由度数为零。

不同之处：①低共熔过程的液相组成介于与之平衡共存的两个固相组成之间，而转熔过程的液相组成不处于与之平衡共存的两个固相组成之间。②反应不同。共熔反应为：液相 $\rightleftharpoons$ 固相(Ⅰ)＋ 固相(Ⅱ)，转熔反应为：固相(Ⅰ) $\rightleftharpoons$ 液相＋ 固相(Ⅱ)；③当温度低于共熔点时，液相消失；而当温度低于转熔点时，在某些情况下仍有液相存在。

$$10.\ M_B = M(H_2O)\times\frac{p^*(H_2O)\times w_B}{p_B^*\times w(H_2O)} = 128\ g\cdot mol^{-1}$$

11. (1)物系点表示一定温度下系统的总组成，在单相区内物系点确实存在，故为实点。但在两相区内，物系点(如 O 点)实际上已分离成水平线与相线相交的两种组成的共轭相 c 和 d 了，其组成各为 x_1 和 x_2。即在两相区内的物系点实际上并不能存在，故为虚点；而实际存在的是相点 c 和 d 上的两种物质，故相点为实点。

(2) 因压力一定，根据相律：$f^*= C - \Phi + 1$，在两相区内，温度一定时，$f^*= 0$，即组成不变。即使总组成 x 和 x' 不同，但由它们分离成的两共轭相 c 和 d 的组成 x_1 和 x_2 却应相同。

(3) 有。根据杠杆规则，c 和 d 的相对数量 m_c/m_d 不相同。

12. 1~9 相区的相态、相数及自由度数列于下表：

相区	相态	相数	自由度数	相区	相态	相数	自由度数
1	熔液 L	1	2	4	L+ S_{II} 或 S_{II}	2	1
2	固态溶液 S_I	1	2	5	$S_I + S_{II}$	2	1
6	固态溶液 S_{II}	1	2	7	$S_{III} + S_{II}$	2	1
8	固态溶液 S_{III}	1	2	9	$S_I + S_{III}$	2	1
3	L+ S_I	2	1				

13. Mg-Pb 相图中各相区的相态、相数及自由度数列于下表：

相区	相态	相数	自由度数	相区	相态	相数	自由度数
A 点以上	Mg(l)	1	2	C 点	T(s)+ T(l)	2	1
A 点以下	Mg(s)	1	2	2	L+S	2	1
B 点以上	Pb(l)	1	2	3	L+ T(s)	2	1
B 点以下	Pb(s)	1	2	5	S + T(s)	2	1
C 点以上	T(s)	1	2	6	L+ T(s)	2	1
1	熔液 L	1	2	7	L+ Pb(s)	2	1
4	固态溶液 S	1	2	8	T(s)+ Pb(s)	2	1
A 点	Mg(s)+ Mg(l)	2	1	DEF 线	$T(s)+L_E+S_D$	3	0
B 点	Pb(s)+ Pb(l)	2	1	GHI 线	$T(s)+ Pb(s)+L_H$	3	0

注：表中 T 代表 $PbMg_2$，L_E、L_H是组成为 E、H 点处的熔液，S_D是组成为 D 的固熔体.

14. 各相区相态列于下表：

相区	相态	相区	相态
1	熔液 L	6	$MX \cdot 6H_2O(s)+ MX \cdot 2H_2O(s)$
2	L+冰	7	$L+ MX \cdot 2H_2O(s)$
3	冰$+MX \cdot 6H_2O(s)$	8	$MX \cdot 2H_2O(s)+ MX \cdot H_2O(s)$
4	$L+ MX \cdot 6H_2O(s)$	9	$L+ MX \cdot H_2O(s)$
5	$L+ MX \cdot 6H_2O(s)$	10	$MX \cdot H_2O(s)+ MX(s)$

15. (1) X 点代表具有莫来石组成的高温熔液。M 点的相态及组成与 X 点相同，只是温度比 X 点低，而再降温即析出固态刚玉。Q 点是莫来石，刚玉及 L_P 三相共存。

(2) AB 线是三相线. 在此线上鳞石英、白硅石及莫来石三相平衡共存.

(3) SiO_2 在 1400°C 时是鳞石英，升温到 A 点时，鳞石英开始转化为白硅石，此时两相平衡共存。当完全转变为白硅石后，温度继续上升，直至 C 时，白硅石开始熔化，此时固液两相平衡，待白硅石完全转化为液体后，温度上升到 1800°C 时，为 SiO_2 的液体。

(4) 由相图得知，在 1810°C 的具有 P 点组成的溶液内加入刚玉粉，缓慢地适当冷却即可制得所需产品. 因为在冷却过程中，莫来石逐渐析出包在刚玉粉上成一种包品.

16. (1)稳定化合物的组成用物质的量分数表示为：$x_{KCl}=0.5$，作出的相图如图 5-19 所示，图中 C 表示等分子化合物。

(2)各相区的相态如图 5-19 所示。

(3)在两个低共熔点，分别是三相平衡共存，即 $\Phi=3$。因定压，由相律得：$f^{*}=0$。

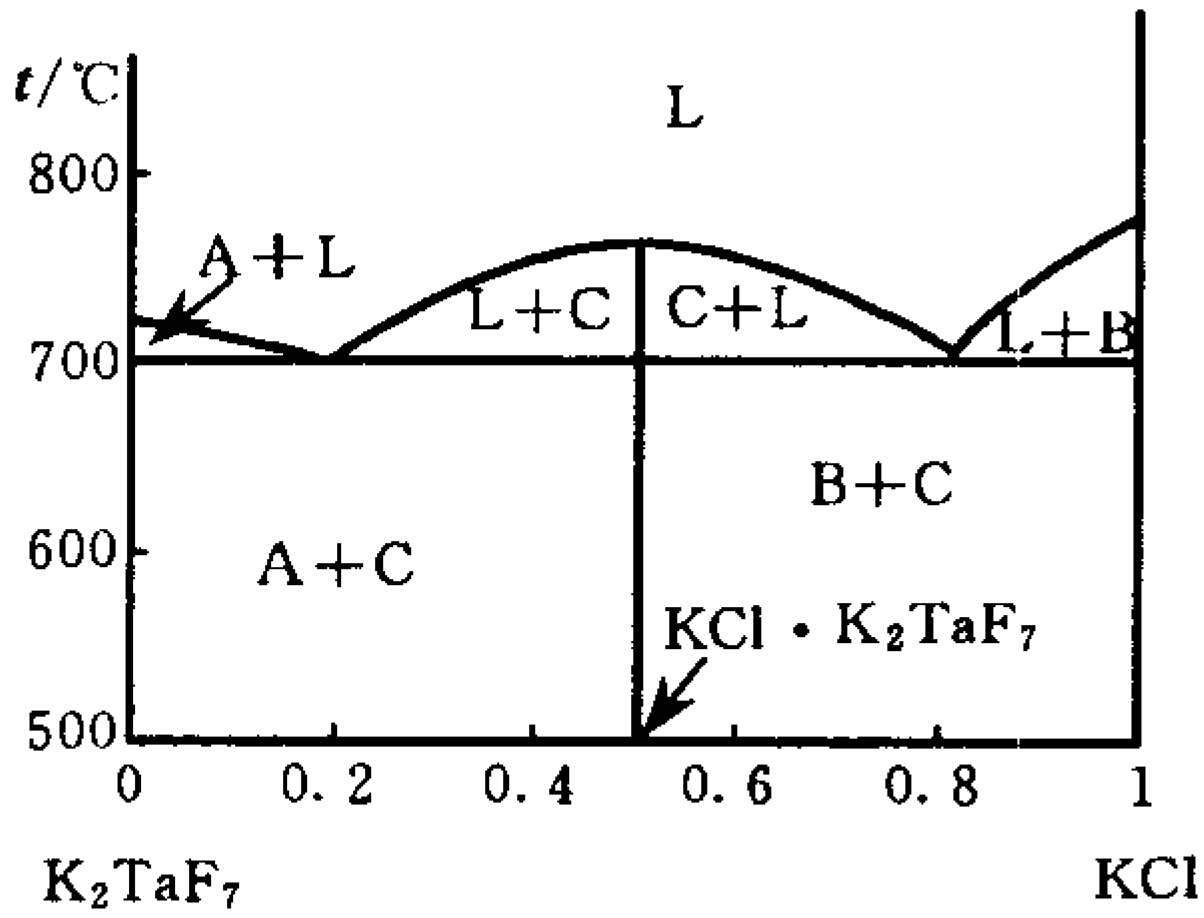


图 5-19

17. (1)系统定压相图如图 5-20 所示，各区相态注明其上。

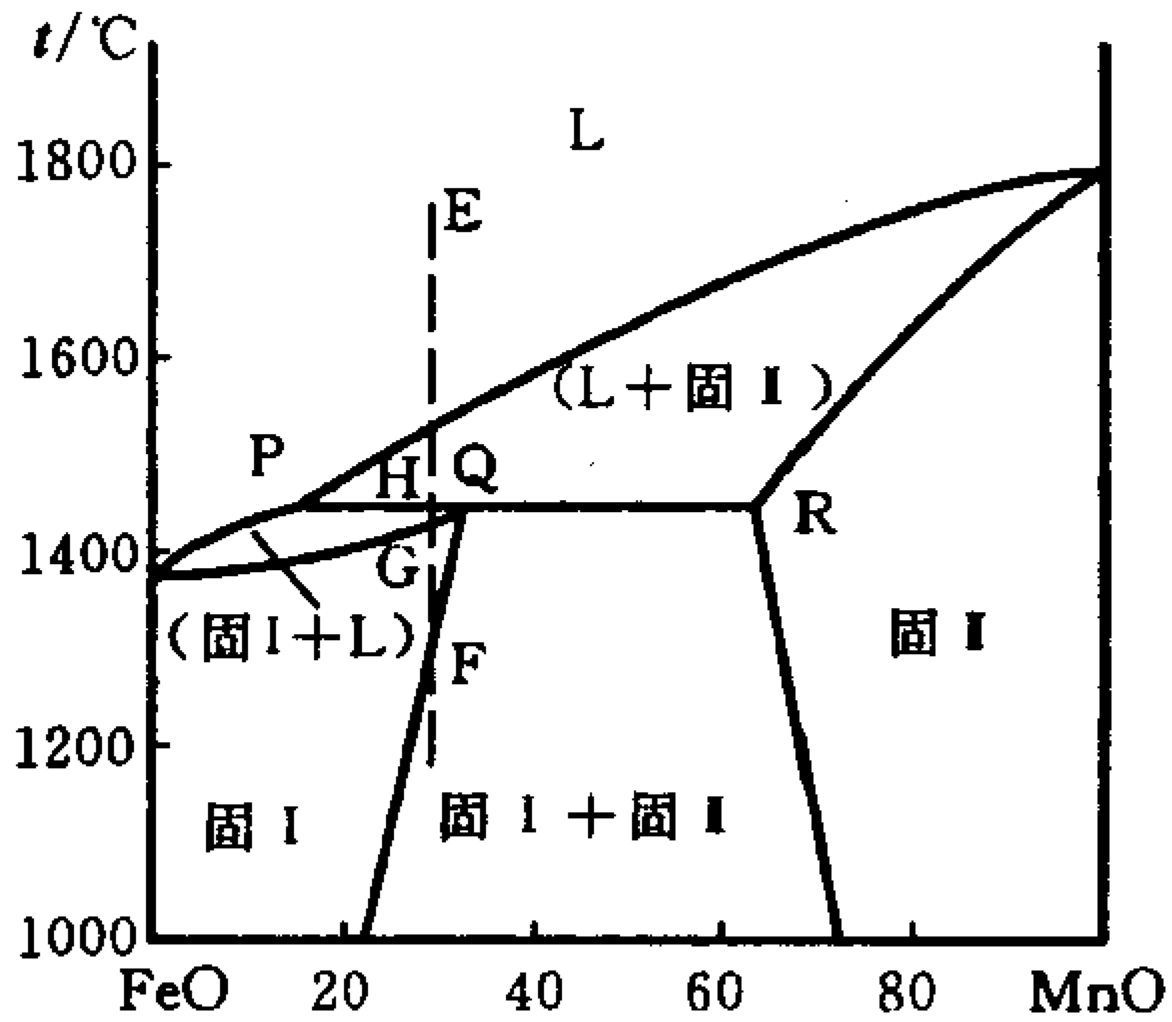


图 5-20

(2) 从 1600°C 降温至 E 点开始析出固态溶液固 II。降到 H 点开始出现固态溶液固 I。三相（组成为 Q 的熔液 L、组成为 P 的固 I 和组成为 R 的固 II）平衡。在 H、G 点间，为二相（L+固 I）平衡。在 G、F 点间，只存在固 I 一相。至 F 点又出现固 II。F 点以下为二相（固 I +固 II）平衡。

第六章　化学平衡

知 识 要 点

1. 化学反应的平衡条件

若在温度 T 和压力 p 下，系统发生如下化学反应：

$$0=\sum_{B}\nu_{B}B$$

则该化学反应的平衡条件为：

$$\Delta_r G_m=\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=\sum_{B}\nu_{B}\mu_{B}=0$$

$\Delta_r G_m$ 为摩尔反应吉布斯函数(变)，是温度、压力及反应进度的函数，与反应计量式的写法有关。在 T、p 一定及不做其它功的条件下，若$\Delta_r G_m<0$，则反应可自发地从左向右进行；若$\Delta_r G_m>0$，则反应可自发地从右向左进行；若$\Delta_r G_m=0$，则系统处于化学平衡状态。

2. 化学反应的亲合势

定义　$A=-\Delta_r G_m=-\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}=-\sum\nu_{B}\mu_{B}$

为化学反应的亲合势。若 $A>0$，则反应自发从左向右进行；若 $A=0$，则反应达到化学平衡；若 $A<0$，则反应自发从右向左进行。

3. 化学反应的等温方程式及标准平衡常数

(1) 理想气体反应的等温方程及标准平衡常数

方程　　　　$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^{\ominus}(T)+RT\ln J_p$

即为理想气体反应的等温方程。这里，$\Delta_r G_m^{\ominus}$ 为标准摩尔反应吉

布斯函数，仅仅是温度的函数；$J_p=\prod_B (p_B/p^\ominus)^{\nu_B}$ 为压力商，与总压及组成有关。当$\Delta_r G_m=0$ 时，化学反应处于平衡态，此时

$$RT\ln J_{p,e}=-\Delta_r G_m^\ominus(T) \rightarrow J_{p,e}=\exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT)$$

即化学反应处于平衡时的压力商只是温度的函数。

定义 $K^\ominus=J_{p,e}=\exp(-\Delta_r G_m^\ominus/RT)$ 为标准平衡常数。当温度一定时，$K^\ominus$ 具有确定的值。利用 $K^\ominus$ 可得到该温度下处于化学平衡的反应系统中各组分的分压之比、转化率及产率等。

(2) 理想气体反应的 $K^\ominus$、$K_c^\ominus$、K_y、K_n、K_p 及相互关系

定义：$K^\ominus=J_{p,e}=\prod_B \{p_{B,e}/p^\ominus\}^{\nu_B}$；$K_c^\ominus=\prod_B \{c_{B,e}/c^\ominus\}^{\nu_B}$

$$K_y=\prod_B \{y_{B,e}\}^{\nu_B}\ ;\quad K_n=\prod_B \{n_{B,e}\}^{\nu_B}\ ;$$

$$K_p=\prod_B \{p_{B,e}\}^{\nu_B}$$

由以上定义式可得它们的关系如下：

$$K^\ominus=K_p(p^\ominus)^{-\Sigma\nu_B}=K_c^\ominus(c^\ominus RT/p^\ominus)^{\Sigma\nu_B}=(p_{总}/p^\ominus)^{\Sigma\nu_B}K_y$$

$$=\left(\frac{p_{总}}{p^\ominus\sum n_{B,e}}\right)^{\Sigma\nu_B}K_n$$

显然，若$\sum\nu_B=0$，则 $K^\ominus=K_c^\ominus=K_y=K_n=K_p$。

4. 复相化学平衡

设化学反应$0=\sum\nu_B B$，在 N 种参加反应的物质中，有 n 种是气体（反应压力不太高，可以看成理想气体），其余 $N\text{-}n$ 种是凝聚相（固体或液体），且均处于纯态，即不形成固溶体或溶液。则上述反应的平衡条件为：

$$\sum_{B=1}^{n}\nu_B\mu_B+\sum_{B=n+1}^{N}\nu_B\mu_B=0,$$

等式左边第一项为气体组分的化学势加和，第二项为凝聚相化学势加和。而对凝聚相来说，当系统压力和标准压力相差不是太大时，$\mu_B(T,p)=\mu_B^\ominus(T)$。经适当推导可得：

$$-RT\ln K^{\ominus}=-RT\ln J_{p,e}=-RT\ln\prod_{B=1}^{n}(p_{B,e}/p^{\ominus})^{\nu_B}=\sum_{B=1}^{N}\nu_B\mu_B^{\ominus}=\Delta_r G_m^{\ominus}$$

上式表明，在复相化学反应的标准平衡常数中，只含有气体组分的平衡压力，与凝聚相无关。凝聚相的化学势只出现在标准摩尔反应吉布斯函数中。

5. 标准摩尔反应吉布斯函数 $\Delta_r G_m^{\ominus}$

$\Delta_r G_m^{\ominus}=\sum\nu_B\mu_B^{\ominus}$ 只是温度的函数。计算 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 有如下多种方法：

① 由 $\Delta_f G_{m,B}^{\ominus}$ 计算 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，则

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\sum\nu_B\Delta_f G_{m,B}^{\ominus}$$

② 由 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r S_m^{\ominus}$ 计算 $\Delta_r G_m^{\ominus}$，则

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}=(\sum\nu_B\Delta_f H_{m,B}^{\ominus})-T(\sum\nu_B S_{m,B}^{\ominus})$$

③ 设计可逆电池，使反应在电池中进行，测定电池的 $E^{\ominus}$，则

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-zFE^{\ominus}$$

④ 若知道反应的标准平衡常数（平衡组成），则

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}=-RT\ln J_{p,e}$$

用 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 可计算标准平衡常数 $K^{\ominus}=\exp(-\Delta_r G_m^{\ominus}/RT)$；从一些反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 计算另一些反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$；利用 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 可以大体估计反应的可能性。一般说来，若 $\Delta_r G_m^{\ominus}>41.84\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，可以认为反应不能自动进行。

6. 影响化学平衡的主要因素

(1) 温度对化学平衡的影响

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^{\ominus}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT^2}$$

上式即为范特霍夫方程。对吸热反应，$\Delta_r H_m^{\ominus}>0$，$\frac{\mathrm{d}\ln K^{\ominus}}{\mathrm{d}T}>0$，即 $K^{\ominus}$ 随着温度的升高而增大，升高温度对正向反应有利；然而，

对放热反应，升高温度对正向反应不利。换言之，升高温度，平衡向吸热方向移动；降低温度，平衡向放热方向移动。

若温度的变化不大或$\Delta C_p=0$，则$\Delta_r H_m^\ominus$可以看成常数，这时

$$\ln K^\ominus(T_2)-\ln K^\ominus(T_1)=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

或
$$\ln K^\ominus=\frac{-\Delta_r H_m^\ominus}{RT}+I\ (I\text{为积分常数})$$

若温度的变化较大，$\Delta C_p\neq 0$，则需考虑温度对$\Delta_r H_m^\ominus$的影响。设

$$\Delta_r H_m^\ominus=\Delta H_0+\Delta aT+\frac{1}{2}\Delta bT^2+\frac{1}{3}\Delta cT^3+\cdots$$

则有
$$\ln K^\ominus=\left(\frac{-\Delta H_0}{R}\right)\frac{1}{T}+\frac{\Delta a}{R}\ln T+\frac{\Delta b}{2R}T+\frac{\Delta c}{6R}T^2+\cdots+I$$

(2) 压力对化学平衡的影响

$K^\ominus$只与温度有关，与压力无关。由$K^\ominus=(p_{总}/p^\ominus)^{\Sigma\nu_B}K_y$可知，若$\sum\nu_B>0$，则增大系统总压会使$K_y$减小；若$\sum\nu_B<0$，则增大系统总压会使$K_y$增加。换言之，增大压力，平衡向体积缩小方向移动，而减小压力，平衡向体积增大方向移动。

(3) 惰性气体对化学平衡的影响

在系统总压一定的条件下，加入惰性气体相当于减小了反应系统的压力，使平衡向增大体积方向移动；反之，释放惰性气体相当于增大反应系统压力，使平衡向缩小体积方向移动。

7. 近似计算

判断反应的可能性或计算$K^\ominus$时需先依下式计算$\Delta_r G_m^\ominus$：

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})-T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})+\int_{298}^{T}\Delta C_p\mathrm{d}T-T\int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}\mathrm{d}T$$

依实际需要，可将上式简化，进行近似计算：

① 设$\Delta C_p=a$，即各组分的热容都采用 298K-T 区间内的平均

热容，则

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})-T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})+a(T-298\text{K})-aT\ln\frac{T}{298\text{K}}$$

② 设$\Delta C_p=0$，即$\Delta_r H_m^\ominus$和$\Delta_r S_m^\ominus$与T无关，则

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})-T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})$$

③ 估算反应自动进行的转折温度(或有利温度)：

$$T=\frac{\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})}{\Delta_r S_m^\ominus(298\text{K})}$$

8. 真实气体反应的化学平衡

(1) 真实气体的标准平衡常数

真实气体的化学势为$\mu_B(T,p,n_B)=\mu_B^\ominus(T)+RT\ln f_B/p^\ominus$，当反应$0=\sum\nu_B B$达到平衡时，其平衡条件为：

$$\Delta_r G_m=\Delta_r G_m^\ominus+RT\ln\prod_B\{f_{B,e}/p^\ominus\}^{\nu_B}=0$$

此式即为真实气体的等温方程。令

$$K_f^\ominus=\prod_B\{f_{B,e}/p^\ominus\}^{\nu_B}=\exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)，则有$$

$$K_f^\ominus=K^\ominus=\exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)=\prod_B\{f_{B,e}/p^\ominus\}^{\nu_B}$$

(2) 真实气体的K_p与$K_f^\ominus$的关系

$$K_f^\ominus=\prod_B\{f_{B,e}/p^\ominus\}^{\nu_B}=\prod_B\{p_{B,e}\gamma_B/p^\ominus\}^{\nu_B}$$

$$=\{\prod_B p_{B,e}^{\nu_B}\times\prod_B\gamma_B^{\nu_B}\}/(p^\ominus)^{\Sigma\nu_B}=K_p\times K_\gamma\times(p^\ominus)^{-\Sigma\nu_B}$$

这里 $$K_p=\prod_B p_{B,e}^{\nu_B}，\quad K_\gamma=\prod_B\gamma_B^{\nu_B}$$

因此，要求出真实气体反应的平衡组成，需先由$K_f^\ominus=K^\ominus=\exp(-\Delta_r G_m^\ominus/(RT))$求出$K_f^\ominus$，再通过给定条件下各组分的$\gamma_B$求出$K_\gamma$，然后求得$K_p$，进而得到$p_{B,e}$。

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 摩尔反应吉布斯函数变$\Delta_r G_m$不仅是_______的函数，而且还是______的函数。在 G-ξ 曲线上的最低点处$\Delta_r G_m$______，此点即为系统的平衡点。在平衡点的左边$\Delta_r G_m$_____；在平衡点的右边$\Delta_r G_m$______ 。

(2) 反应的标准平衡常数$K^{\ominus}$=______只是______的函数，而与______无关。_____=$K^{\ominus}$也是系统达到平衡的标志之一。

(3) 表达 $K^{\ominus}$-T 关系的指数式为_____________；微分式为___________；定积分式为______。

(4) 对有纯态凝聚相参加的理想气体反应，平衡压力商中只出现______，而与______无关。但对有固熔体或溶液参加的反应，压力商中则不仅出现气相组分的压力，还出现 ______。

(5) 对理想气体反应，$K^{\ominus}$、K_p 均只是温度的函数，与压力、组成无关；而对真实气体反应，_________仍只为温度的函数，但______的值还与压力有关。

(6) 对化学反应 $a\text{A}+b\text{B}==c\text{C}+d\text{D}$，当 $n_{\text{A},0}$:$n_{\text{B},0}$=_____时，B 的转化率最大；$n_{\text{A},0}$:$n_{\text{B},0}$=_____时，产物的浓度最高。

(7) 对放热反应 A==2B+C，提高转化率的方法有：____、____、____和____。

(8) 化学反应 $CaCO_3 \xrightleftharpoons{\text{高温}} CaO+CO_2$，在某温度下若将 CO_2 的压力保持在这样一个值，使得$\mu(CaCO_3)>\mu(CaO)+\mu(CO_2)$，则 $CaCO_3$ 将_____________。

(9) $\Delta_r G_m$ 是一个变化率，是在指定条件下化学反应进行_______的量度，________（是、不是）从始态到终态过程 G 的变化值。

(10) 当系统中同时反应达到平衡时，几个反应中的共同物质（反应物或产物）只能有________浓度值；此浓度_______各反应的平衡常数关系式。

解 (1) 温度和压力；系统组成；=0；<0；>0

(2) $\exp\left(-\dfrac{\Delta_r G_m^\Theta}{RT}\right)$；温度；压力和组成；$J_p$

(3) $K^\Theta = \exp\left(-\dfrac{\Delta_r G_m^\Theta}{RT}\right)$；$\dfrac{\mathrm{d}\ln K^\Theta}{\mathrm{d}T} = \dfrac{\Delta_r H_m^\Theta}{RT^2}$；

$$\ln\left(\frac{K_2^\Theta}{K_1^\Theta}\right) = -\frac{\Delta_r H_m^\Theta}{RT}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

(4) 各气相组分的压力项；各凝聚相的压力无关；各固液相组分的活度

(5) K^Θ；K_p

(6) ∞；$a:b$

(7) 降低温度；减小压力；加入惰性气体；不断将产物排出

(8) 完全消失

(9) 趋势；不是

(10) 一个；必须满足

[题 2] 选择题

(1) 在 1000K 时，反应 $Fe(s)+CO_2(g) \rightleftharpoons FeO(s)+CO(g)$的 K_p=1.84，若气相中 CO_2 含量大于 65%，则（　　）。

A. Fe 将不被氧化　　B. Fe 将被氧化

C. 反应是可逆平衡　　D. 无法判断。

(2) 下列反应的平衡常数 K^Θ 为：$C+O_2 \rightleftharpoons CO_2$ 为 K_1^Θ，$2CO+O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ 为 K_2^Θ，$C+\frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO$ 为 K_3^Θ，则三个平衡常数之间的关系为（　　）。

A. $K_3^\Theta = K_1^\Theta / K_2^\Theta$　　B. $K_1^\Theta = K_2^\Theta + K_3^\Theta$

C. $K_2^\ominus = K_1^\ominus K_3^\ominus$　　　　D. $K_1^\ominus = K_3^\ominus \sqrt{K_2^\ominus}$

(3) 在溶液反应中，标准平衡常数 $K^\ominus$ 的值与溶质标准态的选择(　　)。

A. 有关　B. 没有关系　C. 可能没有关系　D. 不确定

(4) 某化学反应$\Delta_r H_m^\ominus<0$，$\Delta_r S_m^\ominus>0$，则反应的标准平衡常数(　　)。

A. $K^\ominus>1$ 且随温度升高而增大

B. $K^\ominus<1$ 且随温度升高而减小

C. $K^\ominus<1$ 且随温度升高而增大

D. $K^\ominus>1$ 且随温度升高而减小

(5) 已知气相反应 $2NO(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$是放热反应，当反应达到平衡时，可采用下列哪组方法使平衡向右移动？(　　)。

A. 降温和减压　　　　B. 升温和增压

C. 升温和减压　　　　D. 降温和增压

(6) 某温度下，一定量的 PCl_5 在 101325Pa 下体积为 $10^{-3}\ m^3$，离解 50%。在下列哪种情况下其离解度不变？(　　)

A. 气体的总压力降低，直到体积增加为 $2\times10^{-3}\ m^3$

B. 通入氮气，使体积增加到 $2\times10^{-3}\ m^3$，而压力仍为 101325 Pa

C. 通入氮气，使压力增加到 202650 Pa，而体积仍维持 $10^{-3}\ m^3$

D. 通入氯气，使压力增加到 202650 Pa，而体积仍维持 $10^{-3}\ m^3$

(7) 对化学反应 $A+B \rightleftharpoons C+D$，若在 T、p 时，$\mu_C+\mu_D<\mu_A+\mu_B$，则(　　)。

A. 正向反应为自发

B. 逆向反应为自发

C. 1mol A 和 1mol B 反应自发生成 1mol C 和 1mol D

D. 1mol C 和 1mol D 反应自发生成 1mol A 和 1mol B

(8) 若在 T、p 下测得某自发电池的电动势为零，则该电池反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ 为(　　)。

A. 此时系统中各组分的活度商 $\prod a_B^{\nu_B}$

B. 此时系统中各组分的浓度商$\prod(c_B/c^{\ominus})^{\nu_B}$

C. 0

D. 1

(9) 反应 $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$（$\Delta_r H_m^{\ominus}>0$）达到平衡后采取下列哪种方法能使平衡向右移动。(　　)

A. 加入催化剂　　　　B. 降低温度

C. 增加 H_2 的压力　　　　D. 降低系统总压

(10) 对反应 $PCl_3(g)+Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$，如何能提高 PCl_3 的转化率。(　　)

A. 增加 PCl_3 的压力　　　　B. 减小总压

C. 加入催化剂　　　　D. 增加 Cl_2 的压力

解　(1) B　(2) D　(3) A　(4) D　(5) D　(6) C

(7) A　(8) A　(9) C　(10) D

[题 3]　773.15K 时，$2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$的平衡常数为 $8.39\times10^{-4}\ Pa^{-1}$。当 SO_2=7.8%，O_2=10.8%，N_2=81.4%（体积分数）的气体由硫铁矿烧炉进入转化器时，一部分 SO_2 变为 SO_3 达到平衡而导出。若此时转化器内保持 101.325 kPa，773.15K，试求导出的气体组成。

解　这是一个有惰性气体存在的反应系统，已知

$$2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3 \qquad K_p=8.39\times10^{-4}Pa^{-1}$$

设导入气体的总量为 1mol，则 SO_2、O_2、N_2 的量分别为 0.078、0.108 和 0.814 mol

又设导出气体中生成了 $2x$ mol 的 SO_3，则导出气体中各气体组分的量分别为：SO_2，$(0.078-2x)$mol；O_2，$(0.108-x)$ mol；SO_3，$2x$ mol；N_2，0.814mol；总摩尔数为$(1-x)$mol。而

$$K_p=\frac{p^2(SO_3)}{p^2(SO_2)p(O_2)}=\frac{\left(\frac{2x}{1-x}p_{总}\right)^2}{\left(\frac{0.078-2x}{1-x}p_{总}\right)^2\left(\frac{0.108-x}{1-x}p_{总}\right)}$$

$$=\frac{4x^2(1-x)}{(0.078-2x)^2(0.108-x)}\frac{1}{p_{总}}=8.39\times10^{-4}\text{Pa}^{-1}$$

整理上式得　　$336x^3-59.24x^2+3.38x-0.05585=0$

用迭代法解上述方程得：$x=0.028$

故导出气体组成为：SO_2, 2.3%；SO_3, 5.8%；O_2, 8.2%；N_2, 83.7%。

[题 4]　$C(s)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$的平衡常数 K_p 在 1273.15K 时是 2.6×10^{-6} Pa^{-1}。在 1273.15K 下往 2×10^{-3} m^3 容器中加入 0.1 摩尔 CH_4 以达平衡，试求(1)离解度；(2)总压。

解　（1）设 CH_4 的离解度为α

$$C(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$$

$$2\times0.1\alpha \qquad 0.1(1-\alpha) \quad \rightarrow \quad n_{总}=0.1(1+\alpha)\text{ mol}$$

$$K_p=\frac{\frac{0.1(1-\alpha)}{0.1(1+\alpha)}p_{总}}{\left[\frac{2\times0.1\alpha}{0.1(1+\alpha)}\right]^2p_{总}^2}=\frac{0.01(1-\alpha)(1+\alpha)}{0.04\alpha^2p_{总}}=2.6\times10^{-6}\text{ Pa}^{-1}$$

将　$p_{总}=\frac{n_{总}RT}{V}$, T=1273.15K, V=2×10^{-3}m^3 代入上式整理得：

$$\alpha=0.345$$

(2)　$p_{总}=\frac{n_{总}RT}{V}$=711.5 kPa

[题 5]　Ag 受到 H_2S 的腐蚀而可能发生下面的反应：

$$H_2S(g)+2Ag(s) \rightleftharpoons Ag_2S(s)+H_2(g)$$

今在 298K、101.325kPa 下，将 Ag 放在由等体积的 H_2 和 H_2S 组成的混合气中，试问：（1）是否可能发生腐蚀而生成 Ag_2S；（2）在混合气体中，H_2S 的百分数低于多少，才不致发生腐蚀。

已知 298K 时，Ag_2S 和 H_2S 的标准摩尔生成吉布斯函数分别为：$-40.25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-32.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

解　（1）

对反应 $H_2S(g)+2Ag(s) \rightleftharpoons Ag_2S(s)+H_2(g)$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln\frac{p(H_2)/p^\ominus}{p(H_2S)/p^\ominus} \qquad (p(H_2) = p(H_2S))$$

$$= \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B) = \Delta_f G_m^\ominus(Ag_2S) - \Delta_f G_m^\ominus(H_2S)$$

$$= -7.32\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

故可能发生腐蚀而生成 Ag_2S。

(2) 设 H_2S 的百分数低于α才不致发生腐蚀，即

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln\frac{1-\alpha}{\alpha} \geqslant 0$$

$$-7.32\times 1000 + 8.31\times 298\ln\frac{1-\alpha}{\alpha} \geqslant 0$$

解得：$\alpha \leqslant 0.05 = 5\%$

[题 6] 令 CO_2 和 CF_4 的气体混合物通过 1273.15K 的盛有铂催化剂的高温管，将反应后流出的气体冷却，取其中的 5.24×10^{-4} m^3（在 273.15K 和 101.325 kPa 下的体积）与 $Ba(OH)_2$ 溶液振荡以吸收全部的 COF_2 和 CO_2，反应为：$2Ba(OH)_2 + COF_2 \longrightarrow BaCO_3 + 2H_2O + BaF_2$ 和 $Ba(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2O$，但不吸收 CF_4，此时气相中还剩余 1.91×10^{-4} m^3（系指 273.15K、101.325 kPa 下）的 CF_4。然后又使 $Ba(OH)_2$ 溶液中的沉淀与 50%的 HAc 溶液一起加热，碳酸盐溶解，而留下不溶解的 BaF_2 1.0652g。试根据上述数据，求 1273.15K 时反应 $2COF_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + CF_4(g)$ 的 K_p。

解　平衡组成(均为 273.15K，101.325kPa 下的体积)：CF_4，1.91×10^{-4}m^3；COF_2 由 BaF_2 求出；5.24×10^{-4}m^3 减去 CF_4 和 COF_2 的体积即为 CO_2 的体积。

$$2COF_2 \rightleftharpoons CO_2 + CF_4$$

平衡时　x　　y　　z　　(mol)

由题意知：

$$z = pV(CF_4)/(RT) = [101325\times 1.91\times 10^{-4}/(8.314\times 273.15)]\text{mol}$$

$$= 8.53\times 10^{-3}\text{mol}$$

$$x = n(BaF_2) = [1.0652/(137.3+2\times19)]\text{mol} = 6.08\times10^{-3}\text{mol}$$

$$y = n_{总} - x - z$$

$$= [101325\times5.24\times10^{-3}/(8.314\times273.15) - 6.08\times10^{-3} - 8.53\times10^{-3}]\text{mol}$$

$$= 8.78\times10^{-3}\text{mol}$$

由于 $$\sum \nu_B = 0$$

故 $$K_p = K_n = \frac{yz}{x^2} = 2.026$$

[题 7] 在 323.15K、6.67×10^4 Pa 下，球形瓶中充以 N_2O_4 后，其重量为 71.981g，将瓶抽空后，其重量为 71.217g。又在 298.15K 时，瓶中充满纯水，其重为 555.9g（上列数据已作空气浮力校正）。已知 298.15K 时水的密度为 $9.970\times10^5 g\cdot m^{-3}$。

(1) 求球形瓶中气体的物质的量（设为理想气体）；

(2) 求总物质的量与原取 N_2O_4 的物质的量之比值；

(3) 设物质的量之增加是由于 N_2O_4 发生离解的缘故，试计算 N_2O_4 的离解百分数；

(4) 若瓶中总压为 6.67×10^4Pa，求瓶中 N_2O_4 和 NO_2 的分压；

(5) 求 323.15K、6.67×10^4Pa 下，上述反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

解 (1) 因 $n = \frac{pV}{RT}$，而 T、p 已知，V 可由水重和水的密度求出。所以

$$V = \frac{555.9 - 71.217}{9.97\times10^5}\text{m}^3 = 4.86\times10^{-4}\text{m}^3$$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{6.67\times10^4\times4.86\times10^{-4}}{8.314\times323.15}\text{mol} = 0.01207\text{mol}$$

(2) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

	N_2O_4	$2NO_2$	
开始时	n_0	0	
平衡	$n_0 - x$	$2x$	$n_{总} = n_0 + x$

而由(1)可知： $n_0 + x = 0.01207$ mol ①

又由气体重量可知：

$(71.981-71.217)\text{g} = (n_0 - x)M(N_2O_4) + 2x\,M(NO_2)$ ②

联立①、②式解得: $x = 0.00377$ mol

$$n_0=0.00830 \text{ mol} \qquad n_{总}=0.01207 \text{ mol}$$

故
$$n_{总}/n_0=1.454$$

(3) N_2O_4 的离解百分数　$\alpha=(x/n_0)100\%= 45.42\%$

(4) $p_{总}=6.67\times10^4$Pa

$$p(N_2O_4)= \frac{n_0 - x}{n_{总}}p_{总}=2.50\times10^4 \text{ Pa}$$

$$p(NO_2)=(6.67\times10^4-2.50\times10^4)\text{Pa}=4.17\times10^4\text{Pa}$$

(5) $K^{\ominus}=\dfrac{(p(NO_2)/p^{\ominus})^2}{p(N_2O_4)/p^{\ominus}}=0.696$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}=973.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题 8]　含有 1mol SO_2 和 1mol O_2 的混合气体，在 903.15 K、101.325 kPa 下，通过一盛有铂催化剂的高温管，将反应后流出的气体冷却，用 KOH 吸收 SO_2 和 SO_3，然后测量剩余 O_2 的体积。在 273.15K、101.325 kPa 下测得剩余气体的体积为 1.387×10^{-2} m^3。（1）计算 903.15K 时，SO_3 离解的平衡常数 K_p；（2）计算在 903.15K、101.325 kPa 下，当平衡混合物中 O_2 的分压为 2.53×10^4Pa 时，SO_3 与 SO_2 的物质的量之比。

解　（1）设生成 SO_3 的量为 x mol

$$SO_3(g) \rightleftharpoons SO_2(g)+ \frac{1}{2}O_2(g)$$

$$x \qquad\qquad 1-x \qquad 1-\frac{1}{2}x \qquad \rightarrow n_{总}= (2-\frac{1}{2}x) \text{ mol}$$

由题意知:

$$n(O_2)=(1-\frac{1}{2}x)\text{ mol}=\frac{pV}{RT}=\frac{101325\times1.387\times10^{-2}}{8.314\times273.15}\text{mol}=0.619\text{mol}$$

解得 $x = 0.762$, 故 $n(SO_3)$=0.762 mol, $n(SO_2)$= 0.238 mol,

$n_{总}$= 1.619mol

$$K_p=K_n(p_{总}/n_{总})^{1/2}=\frac{n(SO_2)n^{\frac{1}{2}}(O_2)}{n(SO_3)}\left(\frac{101325}{1.619}\right)^{\frac{1}{2}}=61.47\text{Pa}^{1/2}$$

(2) 由于温度无变化，故 $K_p=\dfrac{p(SO_2)p^{\frac{1}{2}}(O_2)}{p(SO_3)}=61.47\ Pa^{1/2}$

而 $$p(O_2)=2.53\times10^4\ Pa$$

故 $$\frac{n(SO_3)}{n(SO_2)}=\frac{p(SO_3)}{p(SO_2)}=2.588$$

[题 9] 若使纯 H_2 慢慢通过处于 993.15K 时的过量 CoO，其反应为：

$$CoO(s)+H_2(g)\rightleftharpoons Co(s)+H_2O(g)$$

在流出的气体中，H_2 的物质的量分数 $x(H_2)=0.025$。若在同温度下，用 CO 还原 CoO，平衡气体中 CO 的物质的量分数 $x(CO)=0.0192$。试计算在 993.15K 时，1molCO 和 1mol 水蒸气能转化为 CO_2 和 H_2 的百分数为若干？

解
$$CoO(s)+H_2(g)\rightleftharpoons Co(s)+H_2O(g) \quad (1)$$
$$CoO(s)+CO(g)\rightleftharpoons Co(s)+CO_2(g) \quad (2)$$
$$\begin{matrix}CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g) \quad (3)\\ 1-x \qquad 1-x \qquad\qquad x \qquad x\end{matrix}$$

x 即为 1mol CO 和 1mol $H_2O(g)$ 转化为 CO_2 和 H_2 的百分数。

由题意知：$K_{p,1}=p(H_2O)/p(H_2)=(1-0.025)/0.025=39$

$$K_{p,2}=p(CO_2)/p(CO)=(1-0.0192)/0.0192=51.08$$

而 反应（3）=反应（2）–反应（1）

故 $$K_{p,3}=K_{p,2}/K_{p,1}=1.31$$

即 $$K_{p,3}=x^2/(1-x)^2=1.31$$

整理得 $$x=0.5337=53.37\%$$

[题 10] 合成氨时所用的氢和氮的比例为 3：1，在 673K、1013.25 kPa 下，平衡混合物中氨的物质的量分数为 0.0385。

（1）求此温度下 $N_2(g)+3H_2(g)\rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的 $K^\ominus$。

（2）在此温度下，若要得到 5%的氨，总压应为多少？

解 （1）设平衡混合物总物质的量为 n_0，NH_3 的物质的量分数为α，则

$$N_2(g) \quad + \quad 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

平衡时 $\quad \frac{1}{4}n_0(1-\alpha) \quad \frac{3}{4}n_0(1-\alpha) \quad n_0\alpha$

因 N_2 和 H_2 的初始物质的量之比为 1∶3，而反应也正是按此比例消耗，故在反应进行的过程中，N_2 和 H_2 物质的量之比始终为 1∶3。

$$K^\ominus = K_n\left(\frac{p_{总}}{p^\ominus n_{总}}\right)^{\Sigma\nu_B} = \frac{n_0^2\alpha^2}{\frac{1}{4}\frac{27}{64}n_0^4(1-\alpha)^4}\left(\frac{p^\ominus n_0}{p_{总}}\right)^2$$

$$= \frac{256\alpha^2(p^\ominus)^2}{27(1-\alpha)^4 p_{总}^2}$$

将 $\alpha = 0.0385$, $p^\ominus$ =100 kPa, $p_{总}$=1013.25 kPa 代入上式，得

$$K^\ominus = 1.6\times10^{-4}$$

（2）将 $K^\ominus=1.6\times10^{-4}$, α=5%，$p^\ominus$ =100 kPa 代入

$$K^\ominus = \frac{256\alpha^2 p^\ominus}{27(1-\alpha)^4 p_{总}}$$

得 $$p_{总}=1.34\times10^6\ \text{Pa}$$

[题 11] 在一抽空的体积为 1.1042×10^{-3} m^3 的容器里放有 1.2998 g N_2O_4，在 298.15K 平衡时容器内的压力是 4.0×10^4 Pa。在另一容器容积为 1.1254×10^{-3} m^3 内放有 NO，压力是 3.68×10^4 Pa。两个容器以一个细玻璃管相连，管内封有一薄玻璃膜使两容器不能相通。以后将玻璃膜弄破，等到容器内气体达到平衡后，气体的压力是 3.92×10^4 Pa。计算 298.15K 时下列两个反应的平衡常数 K_p。(1) $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$；(2) $N_2O_3 \rightleftharpoons NO_2+NO$。

解 （1）由玻璃膜刺破前系统的压力变化求反应(1)的 K_p

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

开始时 $\quad p_0 \quad 0$

平衡时 $\quad p_0-p \quad 2p \quad \rightarrow \quad p_{总}=p_0+p$

已知 $$p_{总}=4.0\times10^4\ \text{Pa}$$

$$p_0=nRT/V=\frac{1.2998\times 8.314\times 298.15}{1.1042\times 10^{-3}\times 92}\text{Pa}=3.17\times10^4\text{Pa}$$

$$p=p_{总}-p_0=0.83\times10^4\text{ Pa}$$

故平衡时： $p(NO_2)=2\times0.83\times10^4\text{Pa}=1.66\times10^4\text{ Pa}$

$$p(N_2O_4)=p_0-p=2.34\times10^4\text{ Pa}$$

$$K_{p,1}=\frac{(1.66\times10^4)^2}{2.34\times10^4}=1.178\times10^4\text{ Pa}$$

（2）玻璃膜刺破后，有两个反应同时存在，考虑 NO 和 N_2O_4 的初始压力时要考虑系统体积的变化。设平衡时 NO 的压力减少 x，N_2O_4 的压力减少 y，则

$$\begin{array}{ccccc} N_2O_3 & \rightleftharpoons & NO_2 & + & NO \\ x & & 2y-x & & 3.68\times10^4\times\dfrac{1.1254}{1.1254+1.1042}\text{Pa}-x \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} N_2O_4 & \rightleftharpoons & 2NO_2 \\ 3.17\times10^4\times\dfrac{1.1042}{1.1042+1.1254}\text{Pa}-y & & 2y-x \end{array}$$

由题意知

$$x+2y-x+3.68\times10^4\times\frac{1.1254}{1.1254+1.1042}\text{Pa}-x+3.17\times10^4$$

$$\times\frac{1.1042}{1.1042+1.1254}\text{Pa}-y=3.92\times10^4\text{ Pa}$$

整理得 $$y-x=4.92\times10^3\text{ Pa} \qquad ①$$

而 $$K_{p,1}=\frac{(2y-x)^2}{3.17\times10^4\dfrac{1.1042}{2.2296}\text{Pa}-y}=1.178\times10^4\text{ Pa} \qquad ②$$

联立①、②解得 $x=905$ Pa，$y=0.582\times10^4$Pa

所以 $p(NO)=1.77\times10^4$Pa, $p(NO_2)=1.07\times10^4$Pa, $p(N_2O_3)=905$ Pa

$$K_{p,2}=\frac{p(NO)p(NO_2)}{p(N_2O_3)}=2.09\times10^5\text{ Pa}$$

[题 12] 反应（I）$2NaHCO_3(s)\rightleftharpoons Na_2CO_3(s)+H_2O(g)+CO_2(g)$

反应（II）$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O+2H_2O(g)$
已知在 323.15K 平衡时，反应（I）的解离压为 4.0×10^3 Pa。反应（II）的水蒸气压为 6.06×10^3 Pa。试计算由 $NaHCO_3$、Na_2CO_3、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 所组成的系统，在 323.15K 平衡时 CO_2 的分压为若干?

解 这是一个同时反应的计算题，系统中水的分压必须同时满足两反应的平衡条件。

由已知条件知：对反应(I)，$p(H_2O)+p(CO_2)=4.0\times10^3$ Pa

而 $p(H_2O)=p(CO_2)$ 故

$$p(H_2O)=p(CO_2)=2.0\times10^3 \text{ Pa}$$

因此 $K_{p,1}=p(H_2O)\,p(CO_2)=4.0\times10^6 \text{ Pa}^2$

对反应(II), $p(H_2O)=6.06\times10^3$ Pa

当两反应在同一系统中同时达到平衡时，$p(H_2O)=6.06\times10^3$ Pa

$$p(CO_2)=K_{p,1}/p(H_2O)=660 \text{ Pa}$$

[题 13] 已知 298.15 K 时, CO(g)和 $CH_3OH(g)$标准摩尔生成焓$\Delta_f H_m^\ominus$分别为−110.52 及−200.7 kJ · mol^{-1}。CO(g)、H_2(g)、$CH_3OH(l)$的标准摩尔熵 $S_m^\ominus$ (298.15 K)分别为 197.67、130.68 及 127 J · mol^{-1} · K^{-1}。又知 298.15 K 时甲醇的饱和蒸气压为 16.59 kPa，摩尔气化热$\Delta_{vap}H_m^\ominus$=38.0 kJ · mol^{-1}，蒸气可视为理想气体。利用上述数据，求 298.15 K 时，反应 $CO(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$ 的$\Delta_r G_m^\ominus$及$K^\ominus$

解 本题关键在于利用 $CH_3OH(l)$的 $S_m^\ominus$ 求 $CH_3OH(g)$的 $S_m^\ominus$，为此，虚拟变化过程如下：

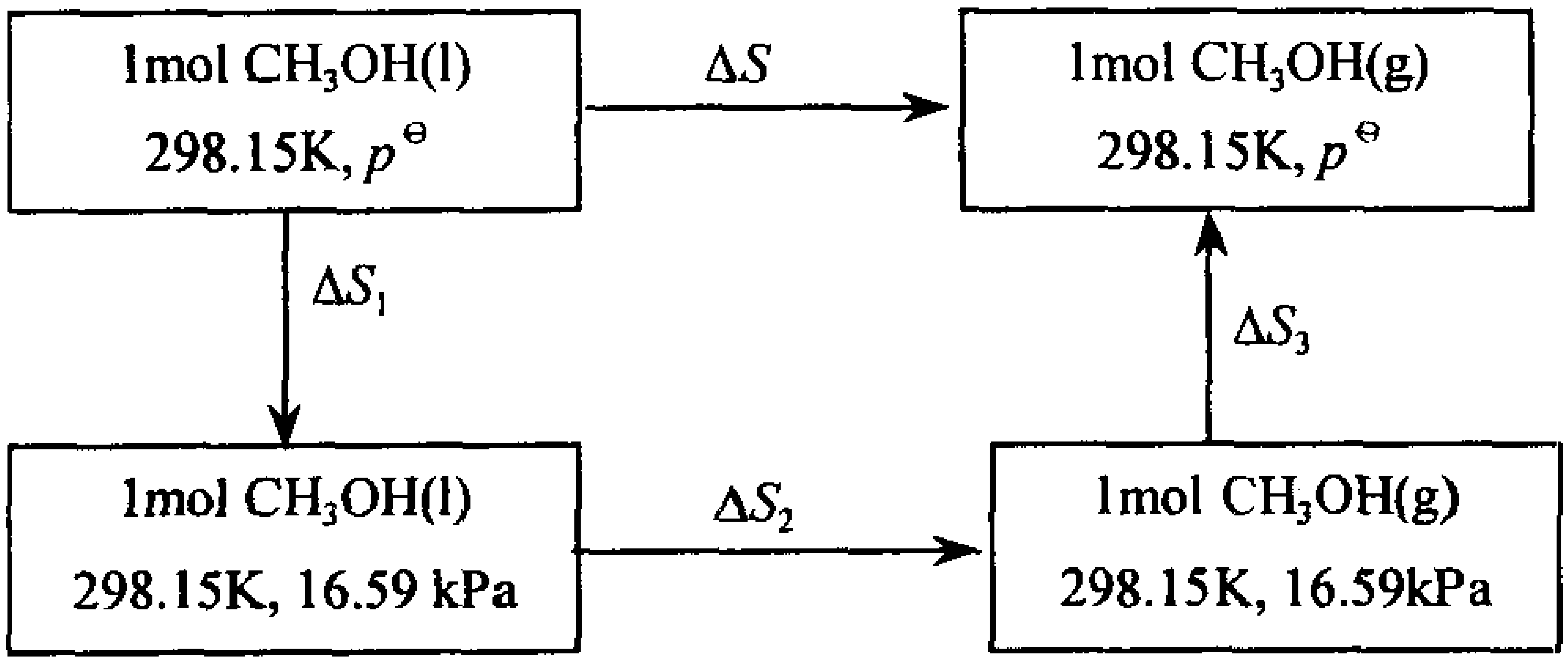
$$\Delta S_1=0$$

$$\Delta S_2=\Delta_{vap}H_m^\ominus/T_{trans}=(38000/298.15)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$=127.45 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3=R\ln(16.59/p^\ominus)=-14.93 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S=112.52 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



$S_m^{\ominus}$ ($CH_3OH(g)$)= $S_m^{\ominus}$ ($CH_3OH(l)$)+ ΔS=239.52 J・mol^{-1}・K^{-1}

对反应 $CO(g)+2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \sum \nu_B \, \Delta_f H_m^{\ominus}$$

$$=[-200.7-(-110.25)-0]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -90.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = \sum \nu_B \, S_{m,B}^{\ominus} = [239.25-197.67-2\times130.68]\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -219.51 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus} = -24.733 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^{\ominus} = \exp[-\Delta_r G_m^{\ominus}/(RT)] = 2.16\times10^4$$

[题 14]　已知下列数据：

	C(石墨)	H_2	N_2	O_2	$CO(NH_2)_2$
标准熵 $S_m^{\ominus}$/J・K^{-1}・mol^{-1}	5.69	130.59	191.49	205.03	104.60
燃烧热 $\Delta_c H_m^{\ominus}$/kJ・mol^{-1}	−393.51	−285.84	—	—	−634.3

$\Delta_f G_m^{\ominus}$/kJ・mol^{-1}: $NH_3(g)$, −16.64; $CO_2(g)$, −394.38, $H_2O(g)$, −228.60

试求，298.15K 时，

（1）$CO(NH_2)_2(s)$的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$；

（2）$CO_2(g)+2NH_3(g) \rightleftharpoons H_2O(g)+CO(NH_2)_2(s)$的平衡常数。

解　(1) 写出 $CO(NH_2)_2(s)$的生成反应

$$N_2(g)+2H_2(g)+C(\text{石墨})+\frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s)$$

上述反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 即为 $CO(NH_2)_2(s)$的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$。由题目所给数据可求

上述反应：

$$\Delta_r H_m^\ominus = -\sum \nu_B \Delta_c H_{m,B}^\ominus = -330.89\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_B S_{m,B}^\ominus = -456.28\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -1.95\times 10^5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

（2）对反应 $CO_2(g)+2NH_3(g) \rightleftharpoons H_2O(g)+CO(NH_2)_2(s)$，有

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus = 4.06\times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}) = 0.194$$

[题 15] 若反应 $\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$在 723.15K 时的平衡常数是 663.68 Pa^{-1}，反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -4.61\times 10^4\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$。气体热容如下：

NH_3:　$C_p=25.87+32.55\times 10^{-3}(T/\text{K})\ \ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

N_2:　$C_p=26.95+4.78\times 10^{-3}(T/\text{K})\ \ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

H_2:　$C_p=29.04-0.836\times 10^{-3}(T/\text{K})\ \ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

试求 600.15K，101.325 kPa 时上述反应的平衡常数。

解

$$\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons NH_3$$

$$\Delta C_p = \sum \nu_B C_{p,m,B} = -31.165+31.41\times 10^{-3}T$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) + \int_{298}^{T} \Delta C_p \text{d}T$$

$$= -38207.5-31.165T+15.7\times 10^{-3}T^2$$

由范特霍夫方程得：
$$\frac{\text{d}\ln K^\ominus}{\text{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}$$

$$R\frac{\text{d}\ln K^\ominus}{\text{d}T} = -38207.5/T^2-31.165/T+15.7\times 10^{-3}$$

$$R\ln(K_{p,2}/K_{p,1}) = R\ln(K_2^\ominus/K_1^\ominus)$$

$$= 38207.5(1/T_2-1/T_1)-31.165\ln(T_2/T_1)+15.7\times 10^{-3}(T_2-T_1)$$

式中，　$T_1=723.15\text{K}$，$T_2=600.15\text{K}$，$K_{p,1}=663.8\text{Pa}^{-1}$

故　$K_{p,2}=3.92\times 10^3\ \text{Pa}^{-1}$

[题 16] 反应 $C_2H_4(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$的$\Delta_r H_m^\ominus$ = $-46020\ J \cdot mol^{-1}$，ΔC_p=0。其它所需数据自己查阅。

（1）试推导该反应$\Delta_r G_m^\ominus = f(T)$ 的关系式；

（2）计算在 500K 时此反应的 K_p；

（3）将 2 mol C_2H_4和 2 mol $H_2O(g)$及 6 mol 惰性气体的混合物在 500K 和 1013.250 kPa 下反应，试计算 C_2H_4能与 H_2O 化合的百分数为若干？

解 （1）由于反应ΔC_p=0，故反应$\Delta_r H_m^\ominus$和$\Delta_r S_m^\ominus$都可看作与 T 无关。查有关数据得该反应：

$$\Delta_r S_m^\ominus\ (298.15K)=-125.73J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

故

$$\Delta_r G_m^\ominus\ (T)= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -46020+125.73T$$

（2）T=500K 时，$\Delta_r G_m^\ominus = 16845\ J \cdot mol^{-1}$

$$K^\ominus = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus/(RT)]=0.0173$$

$$K_p = K^\ominus (p^\ominus)^{\Sigma \nu_B} = 1.73\times10^{-7}\ Pa^{-1}$$

（3）设 C_2H_4与 H_2O 化合百分数为 x，则

$C_2H_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$ 惰性气体

$2(1-x)$　$2(1-x)$　　$2x$　　$6 \rightarrow n_{总}=(10-2x)$mol

$$K_p = K_n\left(\frac{p_{总}}{n_{总}}\right)^{\Sigma \nu_B} = \frac{2x(10-2x)}{4(1-x)^2 p_{总}}$$

将 $K_p=1.73\times10^{-7}Pa^{-1}$，$p_{总}=1.013\times10^6$ Pa 代入上式得：

$$x = 0.0329 = 3.29\%$$

[题 17] 在高温下，CO_2 按下式分解：

$$2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)+O_2(g)$$

在 101.325 kPa 下，CO_2 的分解百分数在 1000K 和 1400K 时分别为 2.5×10^{-3}%和 1.27%。在该温度区间$\Delta_r H_m^\ominus$为常数，试计算 1000K 时反应的$\Delta_r S_m^\ominus$和$\Delta_r G_m^\ominus$。

解 先求温度为 1000K 和 1400K 时的 $K^\ominus$。用α表示 CO_2 的分解百分数，则

$$2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)+O_2(g)$$

$$2(1-\alpha) \qquad 2\alpha \qquad \alpha \qquad \rightarrow \quad n_{总}=(2+\alpha)\ \text{mol}$$

$$K^\ominus = K_n\left(\frac{p_{总}}{p^\ominus n_{总}}\right)^{\sum \nu_B} \quad (这里\sum\nu_B=1, p_{总}=101325\ \text{Pa})$$

$$=\frac{1.01325\alpha^3}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)}$$

将题目所给条件代入得：

$$T_1=1000\text{K},\ \alpha=2.5\times10^{-5},\quad K_1^\ominus=7.812\times10^{-15}$$

$$T_2=1400\text{K},\ \alpha=1.27\times10^{-2},\quad K_2^\ominus=1.044\times10^{-6}$$

而 $$\ln\left(\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}\right)=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

故 $$\Delta_r H_m^\ominus = 5.44\times10^5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K}) = -RT\ln K_1^\ominus = 2.70\times10^5\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(1000\text{K}) = \frac{\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K})}{T} = 2.74\times10^2\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

[题 18] 反应 $(CH_3)_2CHOH(g) \rightleftharpoons (CH_3)_2CO(g)+H_2(g)$ 在 457.4K 时的 K_p=36477Pa，ΔC_p=16.74 J·K^{-1}·mol^{-1}，$\Delta_r H_m^\ominus$（298K）=61500J·mol^{-1}。(1)试推导 $\lg K_p=f(T)$的关系式；(2)计算 500K 时的 K_p。

解 (1) 先求得$\Delta_r H_m^\ominus=f(T)$的关系式

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})+\int_{298}^{T}\Delta C_p \text{d}T$$

$$=61500+16.74(T-298)=56511.48+16.74T$$

$$\text{d}\ln K_p/\text{d}T=\text{d}\ln K^\ominus/\text{d}T=\Delta_r H_m^\ominus/(RT^2)=6800.42/T^2+2.014/T$$

$$\ln K_p=-6800.42/T+2.014\ln T+I'$$

$$\lg(K_p/[\text{Pa}])=-2952.85/T+2.014\lg T+I$$

而由题意知 T=457.4K 时，K_p=36477 Pa

代入上式得 I=5.66

故　　$\lg(K_p/[\mathrm{Pa}])=-2952.85/T+2.014\lg T+5.66$

(2) 由(1)的结果得：

T=500K 时，　$\lg K_p=5.19$，$K_p=1.55\times10^5$ Pa

[题 19]　在 448~688K 的温度区间内，用分光光度法研究气相反应 I_2+环戊烯⟶2HI+环戊二烯，得到 $K^\ominus$ 与温度的关系为

$$\ln K^\ominus=17.39-\frac{51034}{4.575T/\mathrm{K}}$$

(1) 计算在 573K 时，反应的$\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$和$\Delta_r S_m^\ominus$。

(2) 若开始时用等量的 I_2 和环戊烯混合，温度为 573K，起始总压为 101.325 kPa，试求平衡后 I_2 的分压。

(3) 若起始压力为 1013.250 kPa，试求平衡后 I_2 的分压。

解　（1）由题中所给条件知，T=573K 时，

$$\ln K^\ominus=17.39-51034/(4.575T)$$

$$=17.39-51034/(4.575\times573)=-2.078$$

$$K^\ominus=0.1252$$

故　　$\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K^\ominus=9894.67\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$

而 $\ln K^\ominus=-\dfrac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT}+I$，　对比 $\ln K^\ominus=17.39-\dfrac{51034}{4.575(T/\mathrm{K})}$ 得

$$\Delta_r H_m^\ominus=(8.314\times51034/4.575)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=9.27\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus=\frac{\Delta_r H_m^\ominus-\Delta_r G_m^\ominus}{T}=144.51\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

(2)　　I_2 ＋ 环戊烯⟶2HI ＋ 环戊二烯

（在 573K 时所有组分都为气态）

	I_2	环戊烯	2HI	环戊二烯
	p_0	p_0	0	0
平衡时	p	p	$2(p_0-p)$	(p_0-p)

故　　$p_{总}=3p_0-p$

由题意知　　$2p_0=101325$ Pa，　$p_0=50662.5$ Pa

$$K^\ominus=0.1252=K_p(p^\ominus)^{-\Sigma\nu_B}=\frac{4(p_0-p)^3}{p^2p^\ominus}$$

$$(p_0-p)^3=3130p^2$$

解上述方程得　　　　$p=3.5\times10^4$ Pa

即为 I_2 的平衡分压

（3）将 p_0=(1013250/2)Pa=506625 Pa 代入 $(p_0-p)=3130p^2$ 解得

$$p=4.24\times10^5\ \text{Pa}$$

[题 20]　转换反应 HgS(红) $\rightleftharpoons$ HgS(黑)的 $\Delta_{trs}G_m^\ominus=(4100-6.09T)\times4.184\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

（1）问在 373K 时哪一种 HgS 较为稳定?

（2）求该反应的转换温度。

解　（1）利用在所给条件下 $\Delta_{trs}G_m^\ominus$ 的符号判断 HgS（红）和 HgS（黑）中的较稳定相。由

$\Delta_{trs}G_m^\ominus=(4100-6.09T)\times4.18$　得，T=373 K 时，

$\Delta_{trs}G_m^\ominus=(4100-6.09\times373)\times4.18\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=1.49\times10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}>0$

故在 373K 时 HgS（红）较为稳定。

(2) 由 $\Delta_{trs}G_m^\ominus$ 的表达式可知，随着温度的升高，$-6.09T$ 一项逐渐占优势。故当温度达到某值时，$\Delta_{trs}G_m^\ominus$ 可能变为负值，上述转换反应则变为可能。

$$\Delta_{trs}G_m^\ominus=(4100-6.09T)4.18=0,$$

$$T=673.23\text{K}$$

即为该反应的转换温度。

[题 21]　（1）由甲醇可以通过脱氢制甲醛 $CH_3OH(g)\rightleftharpoons HCHO(g)+H_2(g)$。利用 $\Delta_rG_m^\ominus(T)=\Delta_rH_m^\ominus(\Phi)-T\Delta_rS_m^\ominus(\Phi)$ 一式估算反应的转折温度(Φ= 298K)，并估算 973K 时的 $\Delta_rG_m^\ominus$ (973K) 及 $K^\ominus$。

（2）电解水是得到纯氢的重要来源之一。问能否用水直接加热分解得到氢?

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$$

已知　　HCHO(g)的$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K)= −115.93 kJ・mol^{-1}，

$\Delta S_m^\ominus$ (298K)=220.13 J・K^{-1}・mol^{-1}。

其它所需数据自己查阅。

解　(1) 查表得:

$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K) (kJ・mol^{-1}): $CH_3OH(g)$，−201.2;　H_2，0

$S_m^\ominus$ (298K)(J・mol^{-1}・K^{-1}): $CH_3OH(g)$，　238;　H_2，130.59

故对反应　　　$CH_3OH(g) \rightleftharpoons HCHO(g)+H_2(g)$有

$$\Delta_r H_m^\ominus=[-115.93-(-201.2)]\text{kJ・mol}^{-1}=86.3\times10^3\text{J・mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus=（130.59+220.13-238）\text{J・mol}^{-1}\text{・K}^{-1}=112.59\text{J・mol}^{-1}\text{・K}^{-1}$$

显然　$\Delta_r G_m^\ominus(298K)=\Delta_r H_m^\ominus-T\Delta_r S_m^\ominus=5.275\times10^4\ \text{J・mol}^{-1}>0$

即上述反应在 298K 时是不可能发生的。若升高温度，可增加$T\Delta_r S_m^\ominus$项，使$\Delta_r G_m^\ominus$降低直到为 0，此时上述反应变为可能。

$$T_{trs}=\Delta_r H_m^\ominus(\Phi)/\Delta_r S_m^\ominus(\Phi)=766\ \text{K}$$

当 T=973 K 时，

$$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-973\Delta_r S_m^\ominus=-2.325\times10^4\text{J・mol}^{-1}$$

$$K^\ominus=\exp[-\Delta_r G_m^\ominus/(RT)]=17.71$$

（2）对反应　　$H_2O(g)=H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$

查表得：$\Delta_r H_m^\ominus(298K)=-\Delta_f H_m^\ominus(H_2O)=241.83\times10^3\ \text{J・mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298K)=S_m^\ominus(H_2)+\frac{1}{2}S_m^\ominus(O_2)-S_m^\ominus(H_2O)$$

$$=（130.59+\frac{1}{2}\times205.03-188.72）\text{J・mol}^{-1}\text{・K}^{-1}$$

$$=44.38\ \text{J・mol}^{-1}\text{・K}^{-1}$$

$$T_{trs}=\Delta_r H_m^\ominus(298K)/\Delta_r S_m^\ominus(298K)=5449\ \text{K}$$

转换温度如此之高，说明用加热水的方法来得到 H_2 是不可能的。

[题 22]　反应 $2Ca(l) + ThO_2(s) \longrightarrow 2CaO(s)+Th(s)$在 1373K

时，$\Delta_r G_m^\ominus = -10.46\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$；在 1473K 时，$\Delta_r G_m^\ominus = -8.37\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$。试估计 Ca(l)能还原 ThO_2(s)的最高温度。

解　由题中所给数据可知，随着温度的升高，$\Delta_r G_m^\ominus$ 增加，说明高温对正向反应不利。因此必然存在一最高温度 T_{max}。超过此温度，该正向反应变为不可能，即$\Delta_r G_m^\ominus > 0$。故 T_{max} 可由下式求出：

$$\Delta_r H_m^\ominus - T_{max} \Delta_r S_m^\ominus = 0$$

而由题意知
$$\begin{cases} \Delta_r H_m^\ominus - 1373 \Delta_r S_m^\ominus = -10.46 \times 10^3\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r H_m^\ominus - 1473 \Delta_r S_m^\ominus = -8370\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

解得
$$\Delta_r H_m^\ominus = -3.9 \times 10^4\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r S_m^\ominus = -20.9\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$
$$T_{max} = 1873.48\text{K}$$

即温度若超过 1873.48K，ThO_2(s)则不能被 Ca(l)还原。

[题 23]　$AgNO_3$(s)若按下式进行分解：

$$AgNO_3(s) \rightleftharpoons Ag(s) + NO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$$

试求其分解温度，所需数据自己查阅。

解　分解温度即为系统总压等于 101325Pa 时的温度。首先根据 $p(NO_2) + p(O_2) = 101325\text{Pa}$ 求出反应的 $K^\ominus$，然后由 $-RT \ln K^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ 即可求出分解温度 T。

查表得：

$\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K})\ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$：$AgNO_3$(s)，$-123.14 \times 10^3$；Ag(s)，0
　　NO_2(g)，33.85×10^3；　O_2(g)，0

$S_m^\ominus(298\text{K})\ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$：$AgNO_3$(s)，140.92；Ag(s)，42.70
　　NO_2(g)，240.45；　O_2(g)，205.03

对反应　$AgNO_3(s) \rightleftharpoons Ag(s) + NO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$

由　$p(NO_2) + p(O_2) = 101325\text{Pa}$　及　$p(NO_2) = 2p(O_2)$

得 $p(O_2)=\frac{101325}{3}\text{Pa}$ 和 $p(NO_2)=\frac{2\times 101325}{3}\text{Pa}$

$$K^{\ominus}=\frac{p(NO_2)}{p^{\ominus}}\left(\frac{p(O_2)}{p^{\ominus}}\right)^{\frac{1}{2}}=0.39$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-RT\ln K^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}$$

即 $$-8.314\times T\times\ln 0.39=$$

$$(33.85+123.14)\times 10^3-T(42.70+240.25+\frac{1}{2}\times 205.03-140.92)$$

$$T=621.57\text{K}$$

即为 $AgNO_3$ 的分解温度。

习题精粹

1. 在 973.15K 和 101325Pa 时，HCl 和 H_2O 的离解度分别为 1.2×10^{-3}%和 1.4×10^{-7}%。试求：(1) 两分解反应的 K_p，(2) 此温度下迪康(Deacon)反应 $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$ 的 K_p。

2. 铅蓄电池内发生下列反应

$$PbO_2(s)+Pb(s)+2H_2SO_4(l) \longrightarrow 2PbSO_4(s)+2H_2O(l)$$

试用下列数据求出 298K 时此电池的标准电动势。

$\Delta_f G_m^{\ominus}$ （kJ • mol^{-1}）：$PbSO_4(s)$, –810.46; $H_2SO_4(l)$,–741.28; $PbO_2(s)$, –218.78; $H_2O(l)$, –236.96

3. 在 884°C 时 CO_2 与 5.62 mmol K_2CO_3、11.10 mmol $CaCO_3$ 共热，平衡时 CO_2 的分压为 101.325kPa，凝聚相里有纯固体 CaO 和熔化的 $CaCO_3$ 和 K_2CO_3，冷却后秤重发现固相失去相当于 3.98 mmol 的 CO_2 重量。试求：

（1）熔融物中 $CaCO_3$ 的物质的量分数；

（2）已知反应 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$的标准平衡常数为 3.50，以纯 $CaCO_3$ 为标准态，求熔融物中 $CaCO_3$ 的活度。

4. 在 298.15K 时 $CaSO_4\cdot 2H_2O(s)$、$CaSO_4(s)$、$H_2O(l)$的标准生

成吉布斯函数分别为：-1796、-1320、$-237(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$，水的饱和蒸气压为 3575 Pa。

(1) 判断在 298.15K 时，将 $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$放入饱和水蒸气的空气中是否会分解。

(2) 求 298.15K 时 $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)$的分解压力。

5. 复相反应 $2CuBr_2(s) \rightleftharpoons 2CuBr(s)+Br_2(g)$在 487K 的温度下达平衡时 Br_2 的平衡压力为 4660.95 Pa。现有一个 $0.01\mathrm{m^3}$ 的容器，其中装有过量的 $CuBr_2$（s），加入 0.1mol 的 I_2，由于又产生了下述均相反应：Br_2（g）+I_2（g）$\rightleftharpoons$ 2BrI（g），系统在 487K 的温度下达平衡的总压为 75588.45 Pa。

(1) 求反应 $Br_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2BrI(g)$在 487 K 时的平衡常数 K_p。

(2) 如果此反应在 387 K 时的平衡常数 K_p=190，计算此反应的反应热。

6. 空气和甲醇蒸气通过银催化剂后，可以得到甲醛。在反应过程中银逐渐失去光泽，并且有些碎裂。试根据下列数据，说明在 823K 及气体的压力为 101.325 kPa 时是否有可能形成氧化银。298K 下 Ag_2O，$\Delta_f G_m^\ominus = -10.82\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，$\Delta_f H_m^\ominus = -30.57\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。在 298~823K 的温度区间各物质的平均热容为：O_2，$29.36\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$；$Ag_2O$，$65.56\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$；Ag，$25.49\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。

7. 已知反应 $A(g)+\frac{1}{2}B(g)=C(g)$在 801、900 和 1000K 时的 $K^\ominus$分别为 31.3、6.55 和 1.86，设反应热与温度的关系式为 $\Delta H=a+bT$，试求 a、b 的值。

8. 在 290°C、7000 kPa 下将 1∶1（物质的量比）的乙烯和水蒸气的混合气体通过一高效催化剂，发生以下反应：

$$C_2H_4(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$$

计算乙醇的最大产率。有关数据如下：

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K) ($J \cdot mol^{-1}$)	$\Delta_f G_m^\ominus$ (298K) ($J \cdot mol^{-1}$)	逸度系数 (题中所给条件下)	$C_{p,m}$ ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
$C_2H_4(g)$	52292	68178	0.98	58.45
$H_2O(g)$	–241827	–228597	0.80	35.23
$C_2H_5OH(g)$	–235310	–168600	0.70	83.81

9. 在不同温度下系统的平衡压力和纯水的饱和蒸气压是

t/°C	50	55	60	65
$CaSO_4$ 体系平衡压力/Pa	1.067×10^4	1.453×10^4	1.986×10^4	2.750×10^4
H_2O 饱和蒸气压/Pa	1.226×10^4	1.573×10^4	1.986×10^4	2.480×10^4

由于 $CaSO_4$ 在水中的溶解度很小，可以认为饱和溶液的蒸气压与纯水的相等。

（1）在一个预先抽成真空的密封管中，从 50°C 到 65°C 加热二水合物，会观察到什么现象，为什么？

（2）当 $CaSO_4$ 溶液在 65°C 蒸发时会分离出什么固相？在 55°C 蒸发时又如何？为什么？

（3）在 55°C 蒸发，当溶液变成饱和时，如果加入足量的 $CaCl_2$ 使它的蒸气压降低 10%，会分离出什么固相？为什么？

10. 硫的两种晶形的热力学数据如下：

物　质	$\Delta_f H_m^\ominus$ (298K) $/kJ \cdot mol^{-1}$	$S_m^\ominus$ (298K) $/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$C_{p,m}$ $/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
单斜硫	0.297	32.55	$14.90+29.12\times10^{-3}T$
正交硫	0	31.88	$14.98+26.11\times10^{-3}T$

求：（1）在 298K、101.325 kPa 下，单斜硫与正交硫何者稳定？

（2）在 101.325 kPa 下单斜硫与正交硫共存的温度。

11. 已知下列两反应的平衡常数值如下：

$$FeO(s)+CO(g) \rightleftharpoons Fe(s)+CO_2(g) \qquad K_{p,1} \qquad ①$$

$$Fe_3O_4(s)+CO(g) \rightleftharpoons 3FeO(s)+CO_2(g) \qquad K_{p,2} \qquad ②$$

T(K)	$K_{p,1}$	$K_{p,2}$
873	0.871	1.15
973	0.678	1.77

且两反应的ΔC_p=0。试由所给数据计算：

(1) 在什么温度下，Fe、FeO、Fe_3O_4、CO 和 CO_2 全部共存于平衡物系中？

(2) 此温度下 $p(CO_2)/p(CO)$?

(3) 以上平衡时若 $n(Fe, s) \rightleftharpoons n(Fe_3O_4,s)$，则温度升高时哪个（或哪些）物质将消失？

12. 已知反应 $2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s)+H_2O(g)+CO_2(g)$在100°C 时的 K_p=2.37×10^9 Pa^2。

(1) 在 100°C、0.01m^{3}的一容器中，含有 0.10 mol 的 Na_2CO_3 和 0.20 mol 水蒸气。试计算最少需往此容器中通入多少摩尔的 CO_2，方能使全部 Na_2CO_3 变为 $NaHCO_3$?

(2) 在 100°C、0.01m^{3}的容器中，放置有 0.10 mol 的 Na_2CO_3，0.20 mol 的 CO_2 和 0.20 mol 的水蒸气。试计算达到平衡时的总压力和 Na_2CO_3、$NaHCO_3$ 的物质的量各为若干？

(3) 在 100°C、101.325 kPa 下，干燥一潮湿的 $NaHCO_3$，欲在 $NaHCO_3$ 上面通过 CO_2 和水蒸气的气流，试问在此气体混合物中，水蒸气的分压最小应为多少，方能防止 $NaHCO_3$ 在干燥过程中分解为 Na_2CO_3。

13. 计算 298K 时苯甲酸在水溶液中的电离平衡常数。

已知 $\Delta_f G_m^\Theta(C_6H_5COOH) = -245.27kJ \cdot mol^{-1}$，

$\Delta_f G_m^\Theta(C_6H_5COO^-) = -223.84kJ \cdot mol^{-1}$，298K 时苯甲酸在水中的溶解度为 $0.02787mol \cdot kg^{-1}$

习题精粹解答

1．（1）利用离解度求平衡组成，进而得到 K_p。

$$HCl(g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g)$$

$$p_0(1-\alpha_1) \quad \frac{1}{2}\alpha_1 p_0 \quad \frac{1}{2}\alpha_1 p_0$$

$$K_{p,1}=\frac{\frac{1}{2}\alpha_1 p_0}{p_0(1-\alpha_1)}=6.0\times10^{-6} \quad (\alpha_1=1.2\times10^{-3}\%)$$

$$H_2O\ (g) \rightleftharpoons H_2\ (g) + \frac{1}{2}O_2\ (g)$$

$$p_0(1-\alpha_2) \quad \alpha_2 p_0 \quad \frac{1}{2}\alpha_2 p_0$$

$$K_{p2}=\frac{(\alpha_2 p_0)^{3/2}}{\sqrt{2}p_0(1-\alpha_2)}=1.18\times10^{-11}\ Pa^{1/2} \quad (\alpha_2=1.4\times10^{-7}\%)$$

（2） $4HCl\,(g)+O_2\,(g) \rightleftharpoons 2Cl_2\,(g)+2H_2O\,(g)$ ③

$HCl\ (g) \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2\ (g) + \frac{1}{2}Cl_2\ (g)$ ①

$H_2O\ (g) \rightleftharpoons H_2\ (g) + \frac{1}{2}O_2\ (g)$ ②

由于 ③= 4×①–2×②

故 $K_{p,3}=K_{p1}^4/K_{p2}^2=9.30\ Pa^{-1}$

2．由各物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 求 $\Delta_r G_m^\ominus$，进而求得 $E^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus=\sum \nu_B \Delta_r G_m^\ominus=[2\times(-236.96)+2\times(-810.46)-2\times(-741.28) -(-218.78)]kJ\cdot mol^{-1}=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$E^\ominus=-\Delta_r G_m^\ominus/(zF)=[393500/(2\times96500)]V=2.04V$$

3．（1）由题意可知 K_2CO_3 在 884°C 时不分解。冷却后固相失去的量即为 $CaCO_3$ 分解所得的 CO_2。因此熔融物中的 $CaCO_3$mmol 的量为(11.10–3.98)=7.12 mmol，

故 $CaCO_3$ 的物质的量分数=7.12 / (7.12+5.62) =0.5589

（2）$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$

因 $$K^{\ominus}=\frac{(p(CO_2)/p^{\ominus})a(CaO)}{a(CaCO_3)}=3.50，而 \quad a(CaO)=1$$

故 $$a(CaCO_3)=\frac{101.325}{100\times3.50}=0.2895$$

4.（1）

$$\begin{array}{ccc} CaSO_4\cdot 2H_2O\ (s) & \xrightarrow{\Delta G} & CaSO_4\ (s)\ +2\ H_2O\ (g) \\ \Delta G_1 \downarrow & & \uparrow \Delta G_2=0 \\ & \longrightarrow & CaSO_4\ (s)\ +2\ H_2O\ (l) \end{array}$$

$$\Delta G_1=\Delta_r G_m^{\ominus}=\sum \nu_B \Delta_f G_m^{\ominus}$$
$$=[2\times（-237）+（-1320）-（-1796）]\ kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=2\ kJ\cdot mol^{-1}=\Delta G>0$$

故反应不会正向进行，即 $CaSO_4\cdot 2H_2O$（s）不会分解。

（2）求分解压力，先求反应

$CaSO_4\cdot 2H_2O(s) \rightleftharpoons CaSO_4(s)+2\ H_2O(g)$的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$

$$\begin{array}{ccc} CaSO_4\cdot 2H_2O(s) & \overset{\Delta_r G_m^{\ominus}}{\rightleftharpoons} & CaSO_4(s)+2\ H_2O(g)\ (100kPa) \\ \Delta G_1 \downarrow & & \uparrow \Delta G_3 \\ & \longrightarrow & CaSO_4(s)+2\ H_2O(g)\ (3575Pa) \end{array}$$

$$\Delta G_1=2\ kJ$$
$$\Delta G_3=nRT\ln（p_2/p_1）=16514.9\ J=16.5149\ kJ$$
$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta G_1+\Delta G_3=18.515\ kJ\cdot mol^{-1}\quad (单位反应)$$

$$K^{\ominus}=\exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right)=5.70\times10^{-4}$$

$$K^{\ominus}=\left[\frac{p(H_2O)}{p^{\ominus}}\right]^2 \rightarrow\ p(H_2O)=\sqrt{K^{\ominus}}\ p^{\ominus}=2388\ Pa$$

5．这是一个简单的同时反应平衡系统．

（1） 设 I_2（g）的转化率为 α，则

$$Br_2\ (g)\ +I_2\ (g) \rightleftharpoons 2BrI\ (g)$$

开始时的物质的量　　　　　　0.1　　　0

平衡时的物质的量　　　　$0.1(1-\alpha)$　　0.2α

由题目所给已知条件可知：$p(\mathrm{Br_2})$=4660.95 Pa

故 $p(\mathrm{I_2})+p(\mathrm{BrI})=\dfrac{[0.1(1-\alpha)+0.2\alpha]RT}{V}$=(75588.45−4660.95) Pa

=70927.5 Pa

得　　α=0.752

所以　$p(\mathrm{I_2})=\dfrac{0.1(1-\alpha)RT}{V}$=10050.86 Pa

$p(\mathrm{BrI})=\dfrac{0.2\alpha RT}{V}$=60895.7 Pa

故　$K_p=\dfrac{p^2(\mathrm{BrI})}{p(\mathrm{Br_2})p(\mathrm{I_2})}=79.16$

（2）T_1=487K，K_{p1}=79.16；T_2=387K，K_{p2}=190

$$\Delta_r H_m^\ominus=\frac{R\ln(K_{p2}/K_{p1})}{1/T_1-1/T_2}=-1.37\times10^4\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

6．Ag_2O 的生成反应为：$2\mathrm{Ag(s)}+\frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)}\rightleftharpoons\mathrm{Ag_2O(s)}$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\mathrm{K})=-10820\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298\mathrm{K})=-30570\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

ΔC_p=[65.56−2×25.49−(1/2)×29.36] J·mol^{-1}·K^{-1}=−0.1 J·mol^{-1}·K^{-1}

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298\mathrm{K})+\int_{298}^{T}\Delta C_p\mathrm{d}T=-30540.2-0.1T$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT^2}\rightarrow\ \ln K^\ominus=\frac{30540.2}{8.31T}-\frac{0.1}{8.31}\ln T+I$$

T_1=298K，$\ln K_1^\ominus=\exp\left[-\dfrac{\Delta_r G_m^\ominus(298\mathrm{K})}{RT}\right]=4.369\rightarrow\ \ I=-7.895$

故当 T_2=823K 时，$\ln K_2^\ominus=\dfrac{30540.2}{8.31T_2}-\dfrac{0.1}{8.31}\ln T_2+I=-3.51\rightarrow$

$$K_2^\ominus=0.0299$$

由 $$K_2^\ominus=\left\{\frac{p(O_2,平)}{p^\ominus}\right\}^{-\frac{1}{2}}$$ 得

$$p(O_2,平)=1.12\times10^8\ \text{Pa}$$

而气体总压力为 101.325kPa，氧气的压力显然不可能达到上述平衡压力，故在题中所给条件下，不可能形成 Ag_2O。

7．由范特霍夫方程得

$$\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H}{RT^2}=\frac{a}{RT^2}+\frac{b}{RT}$$

于是有：

$$\ln\frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus}=\frac{a}{R}(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2})+\frac{b}{R}\ln\frac{T_2}{T_1}\quad 和\quad \ln\frac{K_2^\ominus}{K_3^\ominus}=\frac{a}{R}(\frac{1}{T_3}-\frac{1}{T_2})+\frac{b}{R}\ln\frac{T_2}{T_3}$$

将 T_1=801 K，$K_1^\ominus$=31.3；T_2=801 K，$K_2^\ominus$=6.55；T_3=801 K，$K_3^\ominus$=1.86 代入以上两式，联立解得：

a= –423100 J・mol^{-1}， b= 346.67 J・mol^{-1}・K^{-1}

8．由 $K^\ominus$(298K)→$K_f^\ominus$(563K)→K_n(563K)→α，即产率。

$$C_2H_4(g)\ +\ H_2O(g)\ =\!=\!=\ C_2H_5OH(g)$$

$$1-\alpha\qquad 1-\alpha\qquad \alpha\qquad n_{总}=(2-\alpha)\ \text{mol}$$

$\Delta_r H_m^\ominus$(298K)= – 45775 J・mol^{-1}， ΔC_p= –9.87 J・ mol^{-1}・ K^{-1}

$$\Delta_r H_m^\ominus(T)=-42833.74-9.87T$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K})=-8181\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\rightarrow\quad \ln K_1^\ominus=3.3036$$

由范特霍夫方程得 $$\frac{\mathrm{d}\ln K^\ominus}{\mathrm{d}T}=\frac{-42833.74}{RT^2}-\frac{9.87}{RT}$$

当 T=563K 时，$K_2^\ominus$=3.73×10^{-3}=$K_f^\ominus$

对实际气体：$K_f^\ominus=K_p\times K_\gamma\times(p^\ominus)^{-\Sigma\nu_B}=K_n K_\gamma p^\ominus n_{总}/p_{总}$

将 $K_n=\alpha/(1-\alpha)^2$，K_γ=0.8928，$n_{总}$=(2–α)mol，$p^\ominus$=100 kPa 及 $p_{总}$=7000 kPa 代入上式得

$$\alpha=0.123$$

9．（1）$CaSO_4\cdot 2H_2O(s)\rightleftharpoons CaSO_4(s)+2H_2O(g)$从题中所给

条件可以知道，随着温度的升高，系统压力逐渐增大，当温度升高到 60°C 时水开始凝结，系统水蒸气压力达到该温度下水的饱和蒸气压，故 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 开始分解。管壁上将观察到水珠出现。温度继续升高，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 将迅速分解。

(2) 65°C 时，$K_p=p^2(H_2O,\ 平)=(2.750\times10^4)^2\ Pa^2=7.56\times10^8\ Pa^2$

而 $$Q_p=(2.480\times10^4)^2 Pa^2=6.15\times10^8\ Pa^2$$

$Q_p<K_p$，反应正向进行，分离出 $CaSO_4$ 固体。

相反，55°C 时，$Q_p=(1.573\times10^4)^2 Pa^2=2.47\times10^8\ Pa^2$

$$K_p=(1.453\times10^4)^2\ Pa^2=2.11\times10^4 Pa^2$$

$Q_p>K_p$，反应逆向进行，分离出 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 固体。

(3) 在 55°C 蒸发，当溶液变成饱和时，$p(H_2O)=1.573\times10^4 Pa$，如果加入足量的 $CaCl_2$ 使它的蒸气压降低 10%，即 $p(H_2O)=1.573\times0.9\times10^4 Pa=1.416\times10^4 Pa<1.453\times10^4 Pa$，此时反应又能正向进行，分离出 $CaSO_4$ 固体。

10．(1) 单斜硫$\rightleftharpoons$正交硫

$$\Delta_r H_m^\ominus(298K)=-0.297 kJ\cdot mol^{-1},$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298K)=(31.88-32.55) J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}=-0.67\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298K)=\Delta_r H_m^\ominus(298K)-T\Delta_r S_m^\ominus(298K)$$

$$=-97.34\ J\cdot mol^{-1}<0,$$ 故正交硫稳定。

(2) 单斜硫与正交硫共存时，上述变化的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)=0$。

而 $$\Delta_r G_m^\ominus(T)=\Delta_r H_m^\ominus(298K)-T\Delta_r S_m^\ominus(298K)+\int_{298}^{T}\Delta C_p dT-T\int_{298}^{T}\frac{\Delta C_p}{T}dT$$

$\Delta C_p=0.08-3.01\times10^{-3}T$，代入上式整理得：

$$\Delta_r G_m^\ominus(T)=-187.64+0.312T+0.0015T^2-0.08T\ln T=0$$

用尝试法解得 $T=415.8\ K$

此题用近似解法：$\Delta G(T)=\Delta H(298K)-T\Delta S(298K)=0$

$$T=\Delta H/\Delta S=443.28\ K$$

11．(1) 反应①的 K_p 和反应②的 K_p 相等的温度 T_3 即为 Fe、

FeO、Fe_3O_4、CO 和 CO_2 全部共存于平衡物系中的温度。由于 $\Delta C_p=0$，故反应热不随温度而改变。对反应①有：

$$\ln\left[\frac{K_{p,1}(T_2)}{K_{p,1}(T_1)}\right]=\frac{\Delta H_1}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \text{和} \ln\left[\frac{K_{p,1}(T_3)}{K_{p,1}(T_1)}\right]=\frac{\Delta H_1}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_3}\right)$$

得 $$\ln\left[\frac{K_{p,1}(T_3)}{K_{p,1}(T_1)}\right]=\ln\left[\frac{K_{p,1}(T_2)}{K_{p,1}(T_1)}\right]\frac{T_2(T_3-T_1)}{T_3(T_2-T_1)} \qquad (a)$$

对反应②有：

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}(T_2)}{K_{p,2}(T_1)}\right)=\frac{\Delta H_2}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) \text{和} \ln\left[\frac{K_{p,2}(T_3)}{K_{p,2}(T_1)}\right]=\frac{\Delta H_2}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_3}\right)$$

得 $$\ln\left[\frac{K_{p,2}(T_3)}{K_{p,2}(T_1)}\right]=\ln\left[\frac{K_{p,2}(T_2)}{K_{p,2}(T_1)}\right]\frac{T_2(T_3-T_1)}{T_3(T_2-T_1)} \qquad (b)$$

当温度为 T_3 时，$K_{p,1}(T_3)=K_{p,2}(T_3)$。联立（a)、(b）式，用尝试法解得 T_3=838 K。

（2）由（a）式得：$K_p(T_3)$ = 0.871×1.1026 = 0.960，故 $p(CO_2)/p(CO)=K_p(T_3)$ =0.960

（3）由于第一个反应是放热反应，第二个反应是吸热反应，故当温度升高时，反应向吸热方向移动，Fe_3O_4 和 Fe 将消失。

12．(1)设需通入 x mol 的 CO_2，才能使全部 Na_2CO_3 变为 $NaHCO_3$。

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

	$2NaHCO_3(s)$	$Na_2CO_3(s)$	$H_2O(g)$	$CO_2(g)$	
开始时		0.10	0.2	x	mol
平衡时	0.1		0.2−0.1	x−0.1	mol

$$K_p= p(H_2O)p(CO_2)=\frac{0.1(x-0.1)8.314^2\times 373.15^2}{0.01^2}\text{Pa}^2$$

$$=2.37\times 10^9\ \text{Pa}^2$$

$$x=0.346$$

(2) 设平衡时有 y mol 的 $Na_2CO_3(s)$转化为 $NaHCO_3(s)$，则

$$2NaHCO_3(s) \rightleftharpoons Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

$$\begin{array}{cccc} & 0.10 & 0.20 & 0.20 \\ 2y & 0.10-y & 0.20-y & 0.20-y \end{array}$$

$$K_p = p(H_2O)p(CO_2) = \frac{(0.2-y)(0.2-y)8.314^2 \times 373.15^2}{0.01^2}\,Pa^2$$

$$=2.37\times10^9\,Pa^2$$

$$y=0.043$$

n（$NaHCO_3$）$=2y$mol$=0.086$ mol，

n（Na_2CO_3）$=(0.1-y)$mol$=0.157$ mol

$p_{总}=p(H_2O)+p(CO_2)=2\sqrt{K_p}=9.74\times10^4$ Pa

（3）因为 $p(H_2O)p(CO_2)=2.37\times10^9\ Pa^2$

$$p(H_2O)+p(CO_2)=101325\ Pa$$

解得 $p(H_2O)=3.66\times10^4$Pa。即水蒸气的分压最小不能低于 3.66×10^4Pa，方能防止 $NaHCO_3$ 在干燥过程中分解为 Na_2CO_3。

13. 设计如下变化过程 (b 的单位均为 $mol \cdot kg^{-1}$):

$$\begin{array}{ccc} C_6H_6COOH\ (b=1) & \xrightarrow{\Delta G} & C_6H_6COO^-(b=1)+H^+(b=1) \\ \Delta G_1 \downarrow & & \uparrow \Delta G_3 \\ C_6H_6COOH(b=0.02787) & \xrightarrow{\Delta G_2} & C_6H_6COOH(s) \end{array}$$

$$\Delta G_1=RT\ln（b_2/b_1）=-8878\ J$$

$$\Delta G_2=0$$

$$\Delta G_3=（-223.84+245.27）kJ=21.43\ kJ=21430\ J$$

$$\Delta G=12552\ J$$

$$K^{\ominus}_{电离}=\exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)=6.3\times10^{-3}$$

第七章　电解质溶液

知识要点

1. 法拉第定律

在电极上发生化学变化的某物质的物质的量与通入的电量成正比，同一时间间隔内通过任一截面的电量相等，析出物质的质量与其摩尔质量成正比。

法拉第定律数学表达式：　$Q = n_e F$

式中，Q 为电量，n_e 为电子的量，F 为法拉第常数。

对电极反应　　$B^{z+} + ze \longrightarrow B$

因为物质的量 n_B 与电子的量的关系为：$n_e = zn_B$

而　　　$Q = n_e F = zn_B F$　或　$Q = It = zm_B F / M_B$

所以　　　$n_B = \dfrac{Q}{zF}$　　或　　$m_B = \dfrac{ItM_B}{zF}$

对电池反应，$0 = \sum\limits_B \nu_B B$，记 z 为 ξ=1mol 时反应得失电子的物质的量。$[z]$ = mol 电子/ mol 反应，则 1mol 反应对应的电量为：$Q_{r,m} = zF$

法拉第常数 F 是指 1mol 电子所带电量的绝对值，即

$$F = Le = 6.0221367 \times 10^{23}\text{mol}^{-1} \times 1.60217733 \times 10^{-19}\text{C}$$

$$= 96485.309\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96500\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

法拉第定律是电化学的基本定律，在任何温度和压力下均可使用，没有使用条件的限制。应用法拉第定律时需注意式中 M_B 和 z 的一致性。

2. 离子的迁移数

离子的迁移数 t_B 为该离子迁移的电量与通入溶液的总电量

之比：$t_B = Q_B / Q$

离子的迁移率 U_+ 和 U_- 相当于单位电位梯度（1 V • m^{-1}）时离子的运动速率 r_+ 和 r_-，也称离子淌度，单位为 m^2 • s^{-1} • V^{-1}。

通电于电解质溶液后，向阴、阳两极方向迁移的正、负离子的物质的量之总和等于通入电解质溶液的总电量，并且有：

$$\frac{\text{阳极区物质的量的减少}}{\text{阴极区物质的量的减少}} = \frac{\text{正离子所传导的电量}\ (Q_+)}{\text{负离子所传导的电量}\ (Q_-)} = \frac{\text{正离子的迁移率}\ (U_+)}{\text{负离子的迁移率}\ (U_-)}$$

因此，正、负离子的迁移数 t_+ 和 t_- 分别为：

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{r_+}{r_+ + r_-} = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \qquad t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{r_-}{r_+ + r_-} = \frac{U_-}{U_+ + U_-}$$

$$\frac{t_+}{t_-} = \frac{r_+}{r_-} = \frac{U_+}{U_-} \quad \text{且} \quad t_+ + t_- = 1$$

若溶液中正、负离子不止一种，则

$$t_B = \frac{Q_B}{Q} = \frac{I_B}{I} = \frac{n_B z_B r_B}{\sum_B n_B z_B r_B} \quad \text{且} \quad \sum t_B = \sum t_+ + \sum t_- = 1$$

3. 离子迁移数的测定

测定迁移数的方法有希托夫法、界面移动法、电动势法等。

希托夫法：先测定电解前溶液的浓度，再测定电解后阳极区或阴极区电解质的物质的量。假定溶剂水不迁移，由阳极区或阴极区溶液的质量即可计算出电解前阳极区或阴极区电解质的物质的量，从而可求得正离子迁出阳极区的物质的量或负离子迁出阴极区的物质的量，电极反应物质的量由电量计得出。

实验测定迁移数多采用希托夫法。

4. 电导 G、电导率 κ、摩尔电导率 Λ_m

（1）电导 G

电导 G 是电阻的倒数 $G = 1/R$，其单位为 S（西门子），即：

$$[G] = \text{S} \quad \text{或} \quad \Omega^{-1}。$$

导体的电导 G 与其截面积 A 成正比，与其长度成反比，即：

$$G = \kappa A / l$$

（2）电导率 κ

电导率 κ 是指在截面积为 $1m^2$，距离为 1m 的两平行电极间电解质溶液的电导，即

$$\kappa = G l / A$$

其单位为：$[\kappa] = S \cdot m^{-1}$ 或 $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$。

电极间距离 l 及电极面积 A 难以测量，但 $l/A=K_{cell}$（K_{cell} 称为电导池常数）可用已知电导率的溶液测定，即

$$K_{cell} = \kappa / G = \kappa R$$

（3）摩尔电导率 Λ_m

摩尔电导率 Λ_m 是指把含有 1mol 电解质的溶液置于相距 1m 的电导池的两平行电极之间时所具有的电导，即

$$\Lambda_m \overset{def}{=} \kappa V_m = \kappa / c$$

式中，V_m 为含有 1mol 电解质的溶液的体积，单位是$[V_m]= m^3 \cdot mol^{-1}$；$c$ 是电解质溶液的物质的量浓度，单位是 $[c] = mol \cdot m^{-3}$；Λ_m 的单位是$[\Lambda_m] = S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。表示摩尔电导率时，应标明基本单元。

5. 摩尔电导率与电解质溶液浓度的关系

摩尔电导率与电解质溶液浓度的关系用科尔劳乌施公式表示：

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta \sqrt{c}),$$

式中，β 在一定温度下，对于一定的电解质和溶剂来说是一常数。Λ_m 和 $\sqrt{c}$ 几乎成直线关系，采用外推法可得Λ_m^∞(极限摩尔电导率)。上式只适用于强电解质稀溶液，弱电解质的Λ_m^∞ 可依科尔劳乌施离子独立运动定律间接计算求得。

6. 科尔劳乌施离子独立运动定律

温度一定时，在无限稀释的电解质溶液中，每一种离子是独

立运动的，不受其它离子的影响。溶液通电后，电量的传递分别由正、负离子共同完成，电解质的 $\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty}$ 可认为是两种离子的无限稀释摩尔电导率贡献之和，即

$$\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty}=\nu_{+}\Lambda_{\mathrm{m},+}^{\infty}+\nu_{-}\Lambda_{\mathrm{m},-}^{\infty}$$

式中，ν_{+}和ν_{-}分别是正、负离子的化学计量系数；$\Lambda_{\mathrm{m},+}^{\infty}$ 和 $\Lambda_{\mathrm{m},-}^{\infty}$ 分别为在无限稀释条件下，正、负离子的摩尔电导率。

电解质的摩尔电导率是正、负离子的摩尔电导率之和，所以离子的迁移数是在无限稀释条件下，其摩尔电导率占电解质总摩尔电导率的分数，即：

$$t_{+}^{\infty}=\frac{\nu_{+}\Lambda_{\mathrm{m},+}^{\infty}}{\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty}}=\frac{U_{-}^{\infty}}{U_{+}^{\infty}+U_{-}^{\infty}};\quad t_{-}^{\infty}=\frac{\nu_{-}\Lambda_{\mathrm{m},-}^{\infty}}{\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty}}=\frac{U_{+}^{\infty}}{U_{+}^{\infty}+U_{-}^{\infty}}$$

式中，t_i^{∞} 和U_i^{∞}分别是离子的迁移数和电迁移率。上式适用于只有一种正离子和一种负离子无限稀释的电解质溶液。

7. 电导测定及应用

电解质溶液的电导测定实际上是测定其电阻，可采用惠斯登交流电桥来测量。

（1）弱电解质电离度和离解常数的计算

电离度$\alpha=\dfrac{\Lambda_{\mathrm{m}}}{\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty}}$，若电解质为 AB 型，$c$ 为起始浓度，则

$$\frac{1}{\Lambda_{\mathrm{m}}}=\frac{1}{\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty}}+\frac{\Lambda_{\mathrm{m}}c/c^{\ominus}}{K_c(\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty})^2},$$

以$\dfrac{1}{\Lambda_{\mathrm{m}}}$对 $c\Lambda_{\mathrm{m}}$ 作图，截距为$\dfrac{1}{\Lambda_{\mathrm{m}}^{\infty}}$，由斜率即可求出 K_c 值，这就是奥斯特瓦尔德稀释定律。

（2）水的纯度检验

普通蒸馏水的电导率 κ 约为 $1\times10^{-3}\mathrm{S\cdot m^{-1}}$，高纯度水即电导水，其 κ 值在 $1\times10^{-4}\mathrm{S\cdot m^{-1}}$ 以下。因此，只要测定水的电导率便可知道其纯度。

（3）难溶盐溶解度的计算

首先测量出难溶盐饱和溶液的电导率 κ，由于溶液极稀，水的电导率不能忽略，必须从中减去水的电导率，才能得到难溶盐的电导率，根据摩尔电导率计算公式即可求得难溶盐的饱和溶液浓度 $c(\mathrm{mol \cdot m^{-3}})$，从而计算难溶盐的溶解度。

（4）电导滴定

利用滴定过程中，溶液电导变化的转折点来确定反应终点的方法，称为电导滴定，电导滴定常用于混浊或有颜色的溶液。

8. 电解质的活度和活度系数

$$a = a_+^{\nu+} \cdot a_-^{\nu-} = a_\pm^{\nu} = \gamma_\pm^{\nu}\left(\frac{b_\pm}{b^\ominus}\right)^{\nu}$$

式中，$\nu = \nu_+ + \nu_-$；平均活度系数 $\gamma_\pm = (\gamma_+^{\nu+} \cdot \gamma_-^{\nu-})^{\frac{1}{\nu}}$；平均质量摩尔浓度 $b_\pm = (b_+^{\nu+} \cdot b_-^{\nu-})^{\frac{1}{\nu}}$；$a_+$、$a_-$、$\nu_+$、$\nu_-$及 b_+、b_-分别是正、负离子的活度，活度系数及质量摩尔浓度。此式只适用于强电解质溶液活度及活度系数的计算。影响离子平均活度系数的主要因素是离子的浓度与价数，离子价数对其影响更甚。

9. 离子强度

$$I_\mathrm{B} = \frac{1}{2}\sum_\mathrm{B} b_\mathrm{B} z_\mathrm{B}^2$$

式中，b_B 和 z_B 分别为电解质溶液中 B 离子的质量摩尔浓度和电荷数。

10. 德拜-休克尔极限公式

（1）离子氛

当电解质完全离解，溶液中离子之间的静电引力和热运动斥力达平衡时，在一个离子（中心离子）周围，异性电荷离子分布的平均密度大于同性离子分布的平均密度，即中心离子好像是被一层异电离子包围着，且球形对称，这些异电离子的总电荷在数值上等于中心离子的电荷，这一层异电离子所构成的球体称为离子氛。在溶液中，任何一个离子周围都有一个对称的带异性电荷

的离子氛。

（2）德拜-休克尔极限公式

德拜-休克尔根据离子氛的模型，导出了适用于强电解质稀溶液的极限公式，称为德拜-休克尔极限公式：

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az_{+}|z_{-}|\sqrt{I}$$

在 25℃的水溶液中，$A = 0.509$（$\text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$）$^{1/2}$。上式表明，对同一价型的电解质溶液，其离子平均活度系数只随溶液的离子强度而改变，与电解质的性质无关。

例题解析

[题 1] 填空题

(1) Pt | Cu^{2+}，Cu^{+}电极上的反应为 $Cu^{2+}+e^{-} \longrightarrow Cu^{+}$，当有 1F 的电量通过电池时，发生反应的 Cu^{2+}的物质的量为__________。

(2) 用同一电导池测得浓度为 0.01 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 A 溶液和浓度为 0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 B 溶液的电阻分别为 1000Ω和 500Ω，则它们的摩尔电导率之比$\Lambda_{\text{m}}(\text{A})/\Lambda_{\text{m}}(\text{B})$ 等于__________。

(3) 已知 25℃时，水的离子积 $K_{\text{w}}=1.008 \times 10^{-14}$，25℃时 $\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{H}^{+})=349.82 \times 10^{-4}\text{S} \cdot \text{m}^{2} \cdot \text{mol}^{-1}$，$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{OH}^{-})=198.0 \times 10^{-4}$ $\text{S} \cdot \text{m}^{2} \cdot \text{mol}^{-1}$，则 25℃时纯水的摩尔电导率为__________。

(4) 已知$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{Na}^{+})=50.11 \times 10^{-4}$ $\text{S} \cdot \text{m}^{2} \cdot \text{mol}^{-1}$，$\Lambda_{\text{m}}^{\infty}(\text{OH}^{-})=$ 198.0×10^{-4} $\text{S} \cdot \text{m}^{2} \cdot \text{mol}^{-1}$，在无限稀的 NaOH 溶液中$t^{\infty}(\text{Na}^{+})$ 等于__________，$t^{\infty}(\text{OH}^{+})$等于__________。

(5) 在实验中测定离子迁移数的常用方法有____________、____________和____________。

(6) 25℃时，在 0.002 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $CaCl_2$ 水溶液中离子平均活度系数为 $\gamma_{\pm}$，在 0.002 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ $CuSO_4$ 水溶液中离子平均活度系数为 $\gamma'_{\pm}$，则 $\gamma_{\pm}$____________ $\gamma'_{\pm}$。

(7) 在 0.002 $mol \cdot kg^{-1}$ HCl 溶液中，HCl 离子平均活度系数为 $\gamma_{\pm}$，在 0.0001 $mol \cdot kg^{-1}$ NaCl、0.0001 $mol \cdot kg^{-1}$ HCl 溶液中 HCl 离子平均活度系数为 $\gamma'_{\pm}$，则 $\gamma_{\pm}$______ $\gamma'_{\pm}$。

(8) 25℃时，某溶液中 HCl 的浓度为 0.001 $mol \cdot kg^{-1}$，$FeCl_3$ 的浓度为 0.02 $mol \cdot kg^{-1}$， 则溶液中 HCl 的 $\gamma_{\pm}$等于______，$FeCl_3$ 的 $\gamma_{\pm}$等于______。

(9) 溶液中 KCl、KOH 和 HCl 的浓度均为 0.001 $mol \cdot dm^{-3}$，其摩尔电导率大小顺序为 $\Lambda_m(KCl)$______ $\Lambda_m(KOH)$______ $\Lambda_m(HCl)$。

(10) 25℃时，在无限稀释下 H^+, Li^+, Na^+, K^+离子的迁移率大小顺序为______________________。

解 (1) 1 mol

(2) 5

(3) 5.5×10^{-6} $S \cdot m^{-1}$

(4) 0.202； 0.798

(5) 希托夫法；界面移动法；电动势法

(6) >

(7) =

(8) 0.665； 0.294

(9) <； <

(10) $U^{\infty}(H^+) > U^{\infty}(K^+) > U^{\infty}(Na^+) > U^{\infty}(Li^+)$

[题 2] 选择题

(1) 已知 Cu 的原子量为 63.54，用 $0.5F$ 电量可以从 $CuSO_4$ 溶液中沉淀出多少克 Cu ？(　　)。

A. 64 克　　B. 127 克　　C. 32 克　　D. 16 克

(2) 下列四种电解质溶液的浓度均为 0.01 $mol \cdot dm^{-3}$，按摩尔电导率值将它们从大到小排序，何种排列正确？(　　)

A. HCl>NaCl>KCl>KOH　　B. NaCl>KCl>KOH>HCl

C. HCl>KOH>KCl>NaCl　　D. HCl>KOH>NaCl>KCl

(3) 科尔劳乌施定律 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty(1-\beta\sqrt{c})$ 适用于(　　)。

A. 弱电解质　　　　B. 强电解质

C. 无限稀释溶液　　　　D. 强电解质稀溶液

(4) 在质量摩尔浓度为 b 的 $MgSO_4$ 中, $MgSO_4$ 的活度 a 为(　　)。

A. $(b/b^\ominus)^2\gamma_\pm^2$　　　　B. $2(b/b^\ominus)^2\gamma_\pm^2$

C. $4(b/b^\ominus)^3\gamma_\pm^3$　　　　D. $8(b/b^\ominus)^4\gamma_\pm^4$

(5)$K_3[Fe(CN)_6]$水溶液，其质量摩尔浓度为 b，离子平均活度系数为 $\gamma_\pm$，则此溶液的离子平均活度 $a_\pm$等于(　　)。

A. $\sqrt[4]{27}\gamma_\pm b$　　B. $\sqrt[4]{27}\gamma_\pm^3 b^3$　　C. $\gamma_\pm^3 b^3$　　D. $\gamma_\pm^2 b^2$

(6) 德拜-休克尔理论及其导出的关系式考虑到了诸多因素，但下列诸因素中哪点是未包括的。(　　)

A. 强电解质在稀溶液中完全电离

B. 每一个离子都被带相反电荷的离子所包围

C. 每一个离子都是溶剂化的

D. 实际溶液与理想溶液行为的偏差主要是离子间的静电引力所致

(7) 下列电解质溶液平均活度系数最大的是(　　)。

A. 0.01 $kg\cdot mol^{-1}$ NaCl　　　　B. 0.01 $kg\cdot mol^{-1}$ $MgSO_4$

C. 0.01 $kg\cdot mol^{-1}$ $CaCl_2$　　　　D. 0.01 $kg\cdot mol^{-1}$ $LaCl_3$

(8) 已知$\Lambda_m^\infty(H_2O, 291K) = 4.89\times10^{-2}\ S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$, $b(H^+) = b(OH^-) = 7.8\times10^{-8} mol\cdot kg^{-1}$, 则该温度下纯水的电导率 κ 为(　　)。

A. $3.81\times10^{-6} S\cdot m^{-1}$　　　　B. $3.81\times10^{-9} S\cdot m^{-1}$

C. $7.63\times10^{-9} S\cdot m^{-1}$　　　　D. $7.63\times10^{-6} S\cdot m^{-1}$

(9) 298K 时，KNO_3 水溶液的浓度由 1 $mol\cdot dm^{-3}$ 增大到 2 $mol\cdot dm^{-3}$，其摩尔电导率 Λ_m 将(　　)。

A. 增大　　B. 减小　　C. 不变　　D. 不确定

(10) 德拜-休克尔极限公式适用于(　　)。

A. 弱电解质稀溶液　　　　B. 强电解质浓溶液

C. 弱电解质浓溶液　　　　D. 强电解质稀溶液

解 (1) D　(2) C　(3) D　(4) A　(5) A　(6) C　(7) D　(8) B　(9) B　(10) D

[题 3] 无限稀释水溶液中，H^+和 OH^-离子在电场作用下，运动速度特别快，摩尔电导率远大于其它离子，何故？

解 H^+离子在水溶液中以 H_3O^+离子形式存在，H_3O^+离子除了像一般离子那样在电场力作用下定向迁移外，还存在一种更快捷的移动机制，即质子从 H_3O^+离子上迁移到临近的水分子上，形成新的 H_3O^+离子，新的 H_3O^+离子上的质子又重复上述过程，好像接力赛一样，质子 H^+被迅速传递过去(如图 7-1 所示)。根据有关分子结构计算，已知质子从 H_3O^+离子上转移到水分子上，需要通过 0.86×10^{-8}cm 的距离，相当于 H_3O^+离子移动了 33.1×10^{-8}cm，因而 H_3O^+离子的绝对运动速度比普通离子大得多。OH^-离子的摩尔电导率仅次于 H^+，其导电机理类似于 H^+，只是 OH^-是向阳极方向的 H_2O 分子转移。但其它离子则是以离子的定向运动来传导电量的，其速度显然小于 H^+或 OH^-在 H_2O 分子上的定向迁移速度。

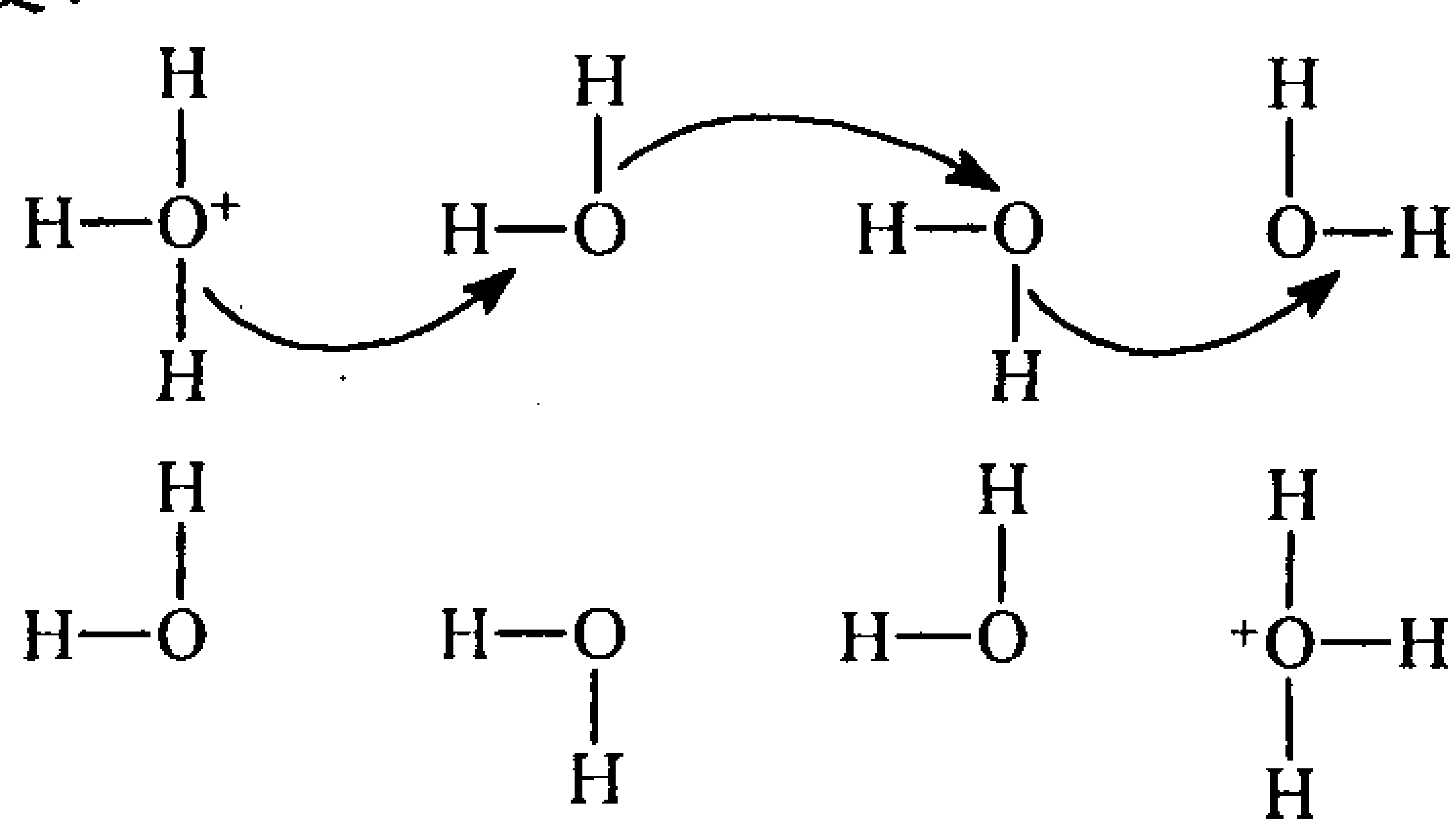


图 7-1

[题 4] 写出一定温度下质量摩尔浓度为 b 的 $Al_2(SO_4)_3$溶液的整体活度 $a\{Al_2(SO_4)_3\}$ 与 $a_\pm$、$\gamma_\pm$和 $b_\pm$之间的关系式。

解 对 $Al_2(SO_4)_3$溶液，$\nu_+=2$, $\nu_-=3$, $\nu=\nu_++\nu_-=5$，正、负离

子的平均质量摩尔浓度 $b_{\pm}=(b_{+}^{\nu_+}\cdot b_{-}^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}}=\{(2b)^2\cdot(3b)^3\}^{\frac{1}{5}}=108^{\frac{1}{5}}b$。

$Al_2(SO_4)_3$ 溶液的整体活度

$$a\{Al_2(SO_4)_3\}=a_+^{2}\cdot a_-^{3}=a_{\pm}^{5}=(\gamma_{\pm}\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}})^5=108\gamma_{\pm}^5(\frac{b}{b^{\ominus}})^5。$$

[题 5] 298K 时，测得浓度为 $1.028\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的醋酸溶液的电离度 $\alpha=0.1232$，电导率 $\kappa=4.950\times10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$，当求此溶液的摩尔电导率 Λ_m 时，是否应考虑醋酸的电离？

解 不必考虑。

根据公式 $\Lambda_m=\dfrac{\kappa}{c}$，有

$$\Lambda_m=\frac{4.950\times10^{-3}}{1.028}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}=4.815\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

如果将上述浓度乘以 α 值后，求已离解部分的浓度，再代入公式计算 Λ_m 就错了。对于弱电解质，不必考虑电离度，应采用总计量浓度计算 Λ_m，因为摩尔电导率 Λ_m 是指相距 1 m 的两平行电极间含有 1 mol 溶质的溶液所具有的电导，这 1mol 溶质可能全部离解，也可能部分离解，故均以总计量浓度来计算 Λ_m。

[题 6] 某水溶液含 $0.100\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$KCl 和 $0.200\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ RbCl，若 K^+、Rb^+和 Cl^-离子的摩尔电导率分别是 $74\ \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$、$40\ \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $76\ \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$，试求该溶液的电导率是多少？

解 由题给的数据可分别求出两电解质的摩尔电导率：

$$\Lambda_m(\text{KCl})=\Lambda_m(K^+)+\Lambda_m(Cl^-)=(74+76)\ \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=1.50\times10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Lambda_m(\text{RbCl})=\Lambda_m(Rb^+)+\Lambda_m(Cl^-)=(40+76)\ \text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=1.16\times10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

两电解质的电导率分别为：

$$\kappa(\text{KCl})=\Lambda_m(\text{KCl})\cdot c=1.50\times10^{-2}\times0.100\times10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$
$$=1.50\times10^{-6}\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

$$\kappa(\text{RbCl}) = \Lambda_m(\text{RbCl}) \cdot c = 1.16 \times 10^{-2} \times 0.200 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$
$$= 2.32 \times 10^{-6}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

所以，该溶液的电导率为：

$$\kappa = \kappa(\text{KCl}) + \kappa(\text{RbCl}) = (1.50 \times 10^{-6} + 2.32 \times 10^{-6})\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$
$$= 3.82 \times 10^{-6}\ \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$$

[题7] 25℃时，纯水的电导率 κ=5.50×10^{-6}S·m^{-1}，计算该温度下纯水的电离度及离子的活度积。

解 由于水的物质的量浓度

$$c = \frac{1000}{18}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 55.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

则 $$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} = \frac{5.50 \times 10^{-6}}{55.5 \times 10^3}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 9.91 \times 10^{-11}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以 298K 时，

$$\Lambda_m^\infty(\text{H}_2\text{O}) = \Lambda_m^\infty(\text{H}^+) + \Lambda_m^\infty(\text{OH}^-)$$
$$= (349.8 \times 10^{-4} + 198.6 \times 10^{-4})\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 5.484 \times 10^{-2}\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} = \frac{9.91 \times 10^{-11}}{5.484 \times 10^{-2}} = 1.82 \times 10^{-9}$$

故 $$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot \alpha$$
$$= (5.55 \times 10^4 \times 1.82 \times 10^{-9})\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1.01 \times 10^{-4}\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

在极稀溶液中， $\gamma_\pm$=1，所以，25℃时，纯水的离子活度积为：

$$K_w = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$
$$= 1.02 \times 10^{-8}\text{mol}^2 \cdot \text{m}^{-6} = 1.02 \times 10^{-14}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-6}$$

[题 8] 300.2K、101325Pa 下，用 5.00A 的直流电来电解极稀的硫酸溶液。问：

(1) 欲获得 1.00×$10^{-3}$$m^3$ 氧气，需通电多少时间？

(2) 欲获得 1.00×10^{-3} 氢气，需通电多少时间？

解 (1) 阳极反应为：$4\text{OH}^-(\text{aq}) - 4\text{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

$$n_e = 4n(O_2) = \frac{4pV}{RT} = \frac{4\times101325\times1.00\times10^{-3}}{8.314\times300.2}\text{mol} = 0.162\text{mol}$$

由 $Q = It = n_e F$ 可得:

$$t = n_e F / I = (0.162\times96500/5.00)\text{s} = 3127\text{ s}$$

(2) 阴极反应为: $2H^+(aq) + 2e \longrightarrow H_2(g)$

$$n_e = 2n(H_2) = \frac{2pV}{RT} = \frac{2\times101325\times1.00\times10^{-3}}{8.314\times300.2}\text{mol} = 0.0812\text{mol}$$

由 $Q = It = n_e F$ 可得:

$$t = n_e F / I = (0.0812\times96500/5.00)\text{s} = 1567\text{ s}$$

[题 9] 在 1000g 水中含有 15.96 g $CuSO_4$ 和 17.00 g NH_3，现将此溶液放在两个铜电极间电解。在 25℃时有 0.01F 的电量通过溶液，通电后在 103.66 g 阳极溶液中含有 2.09 g $CuSO_4$ 和 1.570 g NH_3 。计算络离子$[Cu(NH_3)_x]^{2+}$中的 x 值及迁移数。

解 假设水不迁移，对 Cu^{2+}离子作物料衡算，有

$$n_{前} = \frac{15.96\times(103.66-2.09-1.57)}{1000\times159.6} = 0.01\text{mol}$$

$$n_{迁} = n_{前} - n_{后} + n_{电} = \left(0.01 - \frac{2.09}{159.6} + \frac{0.01}{2}\right)\text{mol} = 1.9\times10^{-3}\text{mol}$$

迁出阳极区 NH_3 的物质的量

$$n(NH_3) = \left[\frac{17\times(103.66-2.09-1.57)}{1000\times17} - \frac{1.57}{17}\right]\text{mol} = 7.65\times10^{-3}\text{mol}$$

所以

$$x = \frac{n(NH_3)}{n_{迁}} = \frac{7.65\times10^{-3}}{1.9\times10^{-3}} = 4$$

$$t_+ = \frac{Q_+}{Q_{总}} = \frac{1.9\times10^{-3}\times2F}{0.01F} = 0.38$$

[题 10] 用银电极电解氰化银钾溶液，银在阴极上沉积，每通过 1F 电量，阴极区失去 1.40 mol 的银和 0.80 mol 的氰，得到 0.60 mol 的钾。求氰化银络离子的组成和迁移数，并写出电极反应和总反应式。

解 通过 1F 电量，阴极上能沉积 1 mol Ag，阴极区失去 1.40 mol Ag^+，表明有由 0.40 mol Ag^+与 CN^-络合形成的$[Ag(CN^-)_x]^{1-x}$的阴离子迁出阴极区。因此，络离子的迁移数为 0.4。阴极区增加了 0.60 mol K^+，所以，K^+的迁移数为 0.6。正、负离子迁移数等于 1，表明溶液中 Ag^+和 CN^-的量极少。由从阴极区迁出的 Ag^+和 CN^-的摩尔数比 0.4∶0.8 可知，络离子的组成为$[Ag(CN^-)_2]^-$。

电极反应：(–) $[Ag(CN^-)_2]^-(aq)+e^- \longrightarrow Ag(s)+2CN^-(aq)$

$$(+)\frac{1}{2}H_2O(l) \longrightarrow H^+(aq)+\frac{1}{4}O_2(g)+e^-$$

总反应：

$$[Ag(CN^-)_2]^-(aq)+\frac{1}{2}H_2O(l) \longrightarrow Ag(s)+2CN^-(aq)+H^+(aq)+\frac{1}{4}O_2(g)$$

[题 11] 求下列各溶液的离子强度。

(1) 0.1mol · kg^{-1} $CuSO_4$;

(2) 0.001 mol · kg^{-1} · $K_3[Fe(CN)_6]$;

(3) 每公斤水中含 0.1 mol NaCl 和 0.1mol Na_2SO_4。

解 (1) $I=\frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2 = \frac{1}{2}(0.1\times 2^2+0.1\times 2^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$= 0.4\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(2) $I=\frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2 = \frac{1}{2}(0.003\times 1^2+0.001\times 3^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$= 6\times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

(3) $I=\frac{1}{2}\sum_B b_B z_B^2 = \frac{1}{2}(0.3\times 1^2+0.1\times 1^2+0.1\times 2^2)\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$= 0.4\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

[题 12] 在 298.2K 时，测得不同浓度的 LiCl 水溶液的电导率数据如下：

c /mol · m^{-3}	1.000	0.7500	0.5000	0.3000	0.1000
$\kappa\times 10^2$/ S · m^{-1}	1.1240	0.8455	0.5658	0.3407	0.1142

试用外推法求 LiCl 的极限摩尔电导率。

解 用作图外推法求 LiCl 的极限摩尔电导率。列表如下：

c/mol · m^{-3}	κ/S · m^{-1}	$\sqrt{c}$/(mol · m^{-3})$^{\frac{1}{2}}$	Λ_m/S · m^2 · mol^{-1}
1	0.01124	1	0.01124
0.75	0.008455	0.866025	0.011273
0.5	0.005658	0.707107	0.011316
0.3	0.003407	0.547723	0.011357
0.1	0.001142	0.316228	0.01142

$\Lambda_m=\Lambda_m^\infty-\beta\sqrt{c}=(0.0115-0.0003\sqrt{\{c\}})\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Lambda_m^\infty=0.0115\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 图略。

习题精粹

1. 25℃时，将浓度为 15.81 mol · m^{-3} 的醋酸溶液注入电导池，测得电阻为 655Ω。已知电导池常数 K_{cell} 是 13.7m^{-1}，$\Lambda_m^\infty(H^+)=349.82\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Lambda_m^\infty(Ac^-)=40.9\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$，求给定条件下醋酸的电离度和电离常数。

2. 在 298.2K、101325Pa 下电解硫酸铜溶液，当通入的电量为 965.0 C 时，阴极上沉积出 2.859×10^{-4}kg 的铜，问同时在阴极上有多少氢气放出？

3. 在 298.2K 时，测得饱和 AgCl 溶液电导率为 3.410×10^{-4} S · m^{-1}。所用水的电导率为 1.600×10^{-4} S · m^{-1}，试求 AgCl 在该温度下的溶解度及溶度积。

4. 用银电极电解百分浓度为 0.1494 的 KCl 溶液，通电一定时间后，与电解池串联的库仑计中沉积了 0.1602 克银，并测知阴极区溶液重 120.99 克，KCl 的百分浓度 0.1940，试计算 KCl 溶液中 K^+、Cl^-的迁移数。

5. 已知 25℃，CO_2 的分压为 $p^\ominus$ 时，与之平衡的水溶液中的

CO_2的浓度为 3.383×10^{-2} $mol\cdot dm^{-3}$。设溶于水中的 CO_2 全部生成 H_2CO_3，并且 H_2CO_3 在水中仅发生一级电离，其标准电离平衡常数 $K_c^\Theta=4.7\times10^{-7}$。若只考虑 H^+ 与 HCO_3^- 的电导作用，它们在无限稀释时离子的摩尔电导率分别为 349.7×10^{-4} $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$ 和 44.5×10^{-4} $S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$。温度为 25℃时，有与空气成平衡的蒸馏水，此空气的压力为 p^Θ 且含有 0.050% (体积百分数)的 CO_2。试计算：(1) 此蒸馏水中的 CO_2 的浓度；(2) 此蒸馏水的摩尔电导率；(3) 此蒸馏水的电导率。

习题精粹解答

1. $$\kappa=\frac{K_{cell}}{R}=\frac{13.7}{655}m^{-1}\cdot\Omega^{-1}=2.092\times10^{-2}S\cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m=\frac{\kappa}{c}=\frac{2.092\times10^{-2}}{15.81}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}=1.32\times10^{-3}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Lambda_m^\infty(HAc)&=\Lambda_m^\infty(H^+)+\Lambda_m^\infty(Ac^-)\\&=(349.82+40.9)\times10^{-4}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\\&=3.91\times10^{-2}S\cdot m^2\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\alpha=\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}=\frac{1.32\times10^{-3}}{3.91\times10^{-2}}=3.38\times10^{-2}$$

$$K_c^\Theta=\frac{\frac{c}{c^\Theta}\alpha^2}{1-\alpha}=\frac{\frac{15.81}{1}\times(3.38\times10^{-2})^2}{1-3.38\times10^{-2}}=1.87\times10^{-5}$$

2. 阴极反应：$Cu^{2+}(aq)+2e^-\longrightarrow Cu$

$$2H^+(aq)+2e^-\longrightarrow H_2(g)$$

$$\begin{aligned}n(H_2)+n(Cu)&=n_{总}=n_e/2=Q/(2F)\\&=[965.0/(2\times96500)]\ mol=0.005\ mol\end{aligned}$$

$$n(H_2)=n_{总}-n(Cu)=(0.005-\frac{2.859\times10^{-4}}{63.54\times10^{-3}})mol=5.00\times10^{-4}mol$$

$V(H_2) = n(H_2)RT/p$

$=(5.00\times10^{-4}\times8.314\times298.2/101325)m^3 = 1.22\times10^{-3}m^3$

3. $\kappa(AgCl) = \kappa(溶液) - \kappa(H_2O)$

$= (3.410 - 1.600)\times10^{-4}\,S\cdot m^{-1}$

$= 1.810\times10^{-4}\,S\cdot m^{-1}$

查表得: $\Lambda_m^\infty(Ag^+)=6.192\times10^{-3}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$\Lambda_m^\infty(Cl^-)=7.634\times10^{-3}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$\Lambda_m(AgCl)\approx\Lambda_m^\infty(AgCl)=\Lambda_m^\infty(Ag^+)+\Lambda_m^\infty(Cl^-)$

$=(6.192+7.634)\times10^{-3}\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

$=0.01383\,S\cdot m^2\cdot mol^{-1}$

则 $c(AgCl) = \kappa(AgCl)/\Lambda_m(AgCl)$

$=(1.810\times10^{-4}/0.01383)\,mol\cdot m^{-3}$

$=0.01309\,mol\cdot m^{-3} = 1.309\times10^{-2}mol\cdot dm^{-3}$

$$K_{sp}=\frac{c(Ag^+)}{c^\ominus}\cdot\frac{c(Cl^-)}{c^\ominus}=\left(\frac{c}{c^\ominus}\right)^2=\left(\frac{1.309\times10^{-5}}{1}\right)^2=1.713\times10^{-10}$$

4. $M_r(KCl)=74.5513$, $M_r(Ag)=107.868$, 由题意，阴极区溶液浓度增大即 KCl 量增多，

$$t(K^+)=\frac{阴极区电解质增加的物质的量}{通过电解池电量的法拉第常数}$$

通电后阴极区的 KCl 重：120.99×0.001940×1000 克=0.2348 克

阴极区水重：(120.99–0.2348)克=120.755 克

因水分子不随离子迁移，故各部分电解前后水量不变，利用阴极区水量计算出电解前阴极区溶液重： 120.755/(1–0.001494)克

其中 KCl 重： $\frac{120.755}{1-0.001494}\times0.001494$ 克 $=0.1807$ 克

阴极区 KCl 增重：(0.2348–0.1807)克= 0.0541 克

因此， $$t(K^+)=\frac{0.0541/74.5513}{0.1602/107.868}=0.490,$$

$$t(Cl^-)=1-t(K^+)=1-0.490=0.510$$

5. (1)据题意 $p'(CO_2)=p^{\ominus}$ 时，

$$c'(CO_2)=3.383\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

记 $p(CO_2)=0.050\%\ \ p^{\ominus}$ 时浓度为 $c(CO_2)$，由亨利定律可得:

$$k=\frac{p(CO_2)}{c(CO_2)}=\frac{p'(CO_2)}{c'(CO_2)}$$

则，$c(CO_2)=p(CO_2)\,c'(CO_2)\,/\,p'(CO_2)$

$$=0.00050\times3.383\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$=1.69\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}=1.69\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

(2) 因为 $\qquad H_2CO_3 \longrightarrow H^+ + HCO_3^-$

平衡时有: $\qquad c(1-\alpha) \qquad c\alpha \qquad c\alpha$

$$K_c^{\ominus}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\cdot\left(\frac{c}{c^{\ominus}}\right)=\frac{\alpha^2}{1-\alpha}\times1.69\times10^{-5}=4.7\times10^{-7}$$

整理得: $\alpha^2+0.0278\,\alpha-0.0278=0$

$$\alpha=\frac{-0.0278+\sqrt{0.0278^2+4\times0.0278}}{2}=0.1534$$

$$\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)=\Lambda_m^{\infty}(H^+)+\Lambda_m^{\infty}(HCO_3^-)$$

$$=(349.7+44.5)\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=394.2\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m(H_2CO_3)=\alpha\cdot\Lambda_m^{\infty}(H_2CO_3)$$

$$=0.1534\times394.2\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=6.047\times10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3) $\kappa(H_2CO_3)=c\cdot\Lambda_m(H_2CO_3)=1.69\times10^{-2}\times6.047\times10^{-3}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$

$$=1.022\times10^{-4}\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$

第八章　原电池的电动势及其应用

知 识 要 点

1. 原电池、电解池及电池符号

利用两个电极反应使自发过程进行，并获得电能的装置称为原电池；而电解池则是由外部直流电源供给电能，在两极上发生化学反应的装置。

在书写原电池表达式时，要将发生氧化反应的负极（阳极）写在左边，而将发生还原反应的正极（阴极）写在右边，按实际顺序用化学式从左到右依次排列出各个相的组成及相态，用实垂线“|”表示相之间的接触界面有接界电势存在，用双垂线“||”表示盐桥已将接界电势降至最低且忽略不计，如丹尼尔电池表示为：

$$(-)\ Cu, Zn(s)|ZnSO_4\ (1mol \cdot kg^{-1})||CuSO_4\ (1mol \cdot kg^{-1})|Cu\ (+)$$

2. 可逆电池

符合下述条件的电池称为可逆电池：

(1) 电极必须可逆，即能量可逆。能量可逆是指若能把电池放电产生的能量全部储存起来用于充电，则恰好使体系和环境恢复到原态；

(2) 无论充放电，所通过的电流必须无限小，才能使电池在接近平衡状态下工作，若作为电池它能做出最大电功，若作为电解池它消耗的电能最小；

(3) 电极上的化学反应以及其它过程也必须可逆。

3. 电极电势和电池电动势

在平衡电化学体系中，原电池的电动势等于构成原电池的各个相界面间电势差之和。当通过电池的电流趋于零时两极间的电势差就是电池的电动势 E，只要知道各个电极相对于同一基准的相对电势，就可以计算出任意两个电极所构成的电池的电动势。通常采用标准氢电极（作为阳极）为基准，标准氢电极是氢气压力 $p=p^{\ominus}=100\,\mathrm{kPa}$，溶液中氢离子的活度 $a(\mathrm{H^+})=1$，表示为：

$$\mathrm{H^+}\{a(\mathrm{H^+})=1\}\,|\,\mathrm{H_2(g,100kPa)}\,|\,\mathrm{Pt}$$

将标准氢电极作为阳极，给定电极作为阴极，组成下列电池：

$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2(g,100\ kPa)}|\mathrm{H^+}\{a(\mathrm{H^+})=1\}\ \|$ 给定电极

规定任意温度下，氢电极的标准电极电势恒为零，即 $E\{\mathrm{H^+}|\mathrm{H_2(g)}\}=0$。则上述电池的电动势 E 就是任一给定电极的电极电势，以 $E_{电极}$表示。当给定电极中各反应组分均处在各自的标准态时，电池的电动势就是电极的标准电极电势，以 $E^{\ominus}_{电极}$ 表示。

对于任意给定电极，按电极电势的规定，其电极反应均写成下列通式

$$氧化态\ +ze^- \longrightarrow 还原态,$$

式中，z 为给定的电极反应式中电子的化学计量数，取正值。还原电极电势的通式为：

$$E_{电极}=E^{\ominus}_{电极}-\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{还原态}}{a_{氧化态}}$$

$E^{\ominus}_{电极}$ 是标准电极电势。

当任意两电极构成原电池时，其电动势 E 应等于阴极电极电势 E_+与阳极电极电势 E_-之差，即 $E=E_+-E_-$；同理，电池的标准电动势与两电极标准电极电势的关系为 $E^{\ominus}=E^{\ominus}_+-E^{\ominus}_-$。这样，利用标准电极电势及能斯特方程便可计算任意两个电极构成的电池的电动势。

电动势是体系的强度性质。对于一个指定的可逆电池，电

池反应可以有不同的写法，但仅有一个确定的电动势；对于一个确定的电池反应，对应的电动势值不一定只有一个。电动势是可逆电池的平衡电势，与温度和参与电池反应的各物质的活度有关。

4. 可逆电池的基本方程—能斯特方程

能斯特方程 $$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\prod_{B} a_{B}^{\nu_B}$$

表示在一定温度下可逆电池的电动势与参与电池反应的各组分的活度、分压之间的关系，仅适用于可逆电池。该方程的应用是原电池的核心内容。

5. 浓差电池、液体接界电势

电池中两电极反应的总和只是物质从高浓度（或高压力）状态转移至低浓度（或低压力）状态，称此类电池为浓差电池。其标准电动势 $E^{\ominus}$ 等于零。与前述利用化学能产生电能的装置，即化学电池不同，浓差电池是利用物质的扩散产生电能的装置。

（1）单液浓差电池

由化学性质相同而浓度不同的两个电极浸入同一溶液中组成的电池称单液浓差电池。例如：

$$\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{Cl_2}(g, p_1)\,|\,\mathrm{HCl(aq)}\,|\,\mathrm{Cl_2}(g, p_2)\,|\,\mathrm{Pt},\quad E=\frac{RT}{zF}\ln\frac{p_2}{p_1},\ p_2>p_1$$

$$\mathrm{K(Hg)}\,(a_1)\,|\,\mathrm{KCl(aq)}\,|\,\mathrm{K(Hg)}\,(a_2),\quad E=\frac{RT}{zF}\ln\frac{a_1}{a_2},\ a_1>a_2$$

（2）双液浓差电池

将两个相同电极浸入种类相同而浓度不同的两电解质溶液中组成的电池称双液浓差电池。例如：

$$\mathrm{Ag}\,|\,\mathrm{AgCl(s)}\,|\,\mathrm{HCl}(a_1)\,\|\,\mathrm{HCl}(a_2)\,|\,\mathrm{AgCl(s)}\,|\,\mathrm{Ag},\quad E=\frac{RT}{zF}\ln a\frac{(\mathrm{Cl^-})_1}{(\mathrm{Cl^-})_2}$$

$$a(\mathrm{Cl^-})_1 > a(\mathrm{Cl^-})_2$$

$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{AgNO_3}(a_1) \parallel \mathrm{AgNO_3}(a_2) \mid \mathrm{Ag},\quad E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a(\mathrm{Ag}^+)_2}{a(\mathrm{Ag}^+)_1}$$

$$a(\mathrm{Ag}^+)_2 > a(\mathrm{Ag}^+)_1$$

（3）液体接界电势

在两种含有不同溶质或两种溶质相同而浓度不同的溶液界面上存在的电势差称液体接界电势，用 E_j 表示。例如，上述两电池不用盐桥，让两种不同浓度的溶液直接接触，这样在液液界面上存在液接电势差，整个电池的电动势由浓差电势和液接电势组成。例如

$$[illegible]\ \mathrm{HCl}(a_1) \mid [illegible]\mathrm{l}(a_2) \mid \mathrm{AgCl}(s) \mid \mathrm{Ag}$$

$$[illegible]\mathrm{O_3}(a_1) \mid \mathrm{AgNO_3}(a_1) \mid \mathrm{Ag}$$

对负离子可逆：

$$t_+[\mathrm{HCl}(a_1)] \to t_+[\mathrm{HCl}(a_2)],\quad E_j = -2t_+\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}$$

对正离子可逆：

$$t_-[\mathrm{AgNO_3}(a_2)] \to t_-[\mathrm{AgNO_3}(a_1)],\quad E_j = 2t_-\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}$$

对 1-1 型电解质：

$$E_j = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{(a_\pm)_2}{(a_\pm)_1}$$

液体接界电势可用盐桥尽量消除。

6. 可逆电池热力学

(1) 摩尔电池反应的吉布斯函数变

$$\Delta_r G_m = W_r' = -zFE$$

上式应用条件是恒温恒压、可逆、不做除电功外的其它非体积功。式中，$\Delta_r G_m$ 表示可逆电动势为 E 的电池按所列电池反应的化学计量式发生 1mol 反应时的吉布斯函数变，z 为参与氧化反应或还原反应的电子的计量数，常不标出 z 的单位。$\Delta_r G_m$ 与

z 均比例于化学计量式中指定物质的计量系数，而 $E=\frac{-\Delta_r G_m}{zF}$ 是体系的强度性质，故 E 与计量式的书写形式无关。W_r' 为电池在恒温恒压条件下可逆放电时，系统与环境变换的可逆非体积功。

(2) 标准电动势 $E^\ominus$ 与标准平衡常数 $K^\ominus$

若电池反应中参与反应的各物质均处于标准状态，则

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus, \quad E^\ominus = \frac{RT}{zF}\ln K^\ominus$$

测得电池的标准电动势，即可计算电池反应的标准平衡常数。

(3) 电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$、电池反应的摩尔熵变 $\Delta_r S_m$ 和焓变 $\Delta_r H_m$

$$\Delta_r S_m = -\left(\frac{\partial(\Delta_r G_m)}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

此式适用于恒压下摩尔电池反应。

$$\Delta_r H_m = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$\Delta_r H_m$ 是电池反应在不做非体积功的条件下进行的恒温恒压反应焓。

(4) 电池的可逆热效应

$$Q_{r,m} = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

上式用于恒温下电池可逆放电时热效应的计算。

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p > 0$, 表明电池将化学能和从环境吸收的热能转化成电能；$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p < 0$，表明电池只将部分化学能转化成电能，另一部分以热的形式传递给环境。$Q_{r,m}$ 不是恒压反应热，

$$Q_{r,m} = \Delta_r H_m + zFE \text{。}$$

当电池在恒温恒压条件下不可逆放电时，

$$Q = \Delta_r H_m + zFE' = -zF(E - E') + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

因而，当电池不可逆放电时的过程热 Q，可由 E'、$\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 或 E'、E 和电动势的温度系数来求出。

7. 可逆电池电动势的测量及应用

(1) 对消法原理测电池电动势

电池电动势的测定必须在电流接近于零的条件下进行，通常用一方向相反数值相等的反电动势，对抗待测电池的电动势，使电路中电流等于零，此时测得的两电极电势差等于待测电池的电动势 $E_{i \to 0}$，这就是用对消法原理测定电池电动势的方法。

(2) 电解质溶液平均活度系数的测定

配制一系列不同浓度 b 的电解质溶液，测定其相应的原电池电动势 E，如 HCl 溶液,以氢电极与银-氯化银电极构成单液电池，根据 $E = E^\ominus - \frac{2RT}{F}\ln \gamma_\pm\left(\frac{b}{b^\ominus}\right)$ 即可求得各浓度下 HCl 的平均活度 $a_\pm$ 及平均活度系数 $\gamma_\pm$（注意：德拜-休克尔公式只适用于极稀溶液）。

(3) 难溶盐离子活度积 K_{sp} 的测定

首先设计一电池，使电池反应就是难溶盐的沉淀反应。如对于 AgCl(s)，可设计电池：

$$Ag \mid AgCl(s) \mid Cl^-\{a(Cl^-)\} \parallel Ag^+\{a(Ag^+)\} \mid Ag$$

电池反应： $Ag^+\{a(Ag^+)\} + Cl^-\{a(Cl^-)\} \longrightarrow AgCl(s)$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -RT\ln\frac{1}{K_{sp}}$$

即

$$E^\ominus = \frac{RT}{F}\ln\frac{1}{K_{sp}}$$

(4) 溶液 pH 值测定

常用醌氢醌电极与甘汞电极组成原电池，通过测定其电动势来计算待测溶液的 pH 值。当 pH < 7.09 时，甘汞电极为阳极，醌氢醌电极为阴极，待测溶液 $pH=\dfrac{0.4194-E/V}{0.05916}$；当 7.09 < pH < 8.5 时，甘汞电极为阴极，醌氢醌电极为阳极，待测溶液 $pH=\dfrac{0.4194+E/V}{0.05916}$。

玻璃电极与甘汞电极组成的原电池，也可用来测定溶液的 pH 值，$pH=\dfrac{\left(E-0.2800+E^{\ominus}_{玻}\right)/V}{0.05916}$。

8. 可逆电池的设计

在将化学能转化为电能，或欲利用电池的 E 和 $(\partial E/\partial T)_p$ 求得某化学反应的热力学数据（如 $\Delta_r G_m$、$K^{\ominus}$、Q_p 等），以及计算难溶盐的溶度积、难溶氧化物的分解压时，都需要将相关的化学反应或物理过程设计成可逆电池。电池设计的基本方法是：写出相关的化学反应；找出与该反应物质相对应的一个电极（要求熟悉各类电极），写出电极反应；假设该电极为阳极（或阴极），用化学反应减去该电极反应，即得另一电极反应，并由此电极反应找出与之对应的电极；将后一电极作为阴极（或阳极）组成电池；对设计的电池，通过写出其电极反应和电池反应验证之。

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 某原电池的可逆电动势为 E_r，若该原电池以一定的电流放电，两电极的电势差为 E，则 E____E_r。

(2) 铅电极 Pb(汞齐)(a = 0.1) | Pb^{2+}(a = 1)和 Pb | Pb^{2+}(a = 1)的电极电势分别为 E_1 和 E_2，则 E_1____E_2。

(3) 25℃时，电池 Pb(汞齐)(a_1) | $Pb(NO_3)_2$(aq) | Pb(汞齐)(a_2)

的电动势 $E>0$，则 a_1____a_2，电池反应为____。

(4) $Pt|H_2(g, 100kPa)|H^+(a_1)\|H^+(a_2)|H_2(g, 100kPa)|Pt$，25℃时若该电池的电动势 $E>0$，则 a_1____a_2，电池反应为____。

(5) 电池 $Pt|X_2(g, 100kPa)|X^-(a_1)\|X^-(a_2)|X_2(g, 100kPa)|Pt$ 的电动势 $E>0$，则 a_1____a_2，电池反应为____。

(6) 电池 $Pt|Cl_2(g, p_1)|HCl(aq)|Cl_2(g, p_2)|Pt$ 的电动势 $E>0$，则 p_1____p_2，电池反应为____。

(7) 将锌和铜插入硫酸铜溶液中，所构成的电池是____电池，因为放电时____氧化，充电时____氧化。

(8) 对电池反应 $AgCl(s) + I^-(aq) \longrightarrow AgI(s) + Cl^-(aq)$，所设计的原电池为____。

(9) 将反应 $2Cu(s) + HgO(s) \longrightarrow Hg(l) + Cu_2O(s)$ 设计为原电池时，其电池符号为____。

(10) 电池 $Pt|H_2(g, 100kPa)|HCl(b)|Cl_2(g, 100kPa)|Pt$ 的电池反应可写作____。

(11) 电池 $Pt|H_2(g, 100kPa)|HCl(b_1)\|HCl(b_2)|Cl_2(g, 100kPa)|Pt$ 的电池反应可写作____。

解 (1) <

(2) >

(3) >; $Pb(a_1) \longrightarrow Pb(a_2)$

(4) <; $H^+(a_2) \longrightarrow H^+(a_1)$

(5) >; $X^-(a_1) \longrightarrow X^-(a_2)$

(6) <; $Cl_2(g, p_2) \longrightarrow Cl_2(g, p_1)$

(7) 不可逆; 锌; 铜

(8) $Ag|AgI(s)|I^-(aq)\|Cl^-(aq)|AgI(s)|Ag$

(9) $Cu|Cu_2O(s)|OH^-, H_2O|HgO(s)|Hg$

(10) $H_2(g, 100kPa)+Cl_2(g, 100kPa) \longrightarrow 2HCl(b)$

(11) $\frac{1}{2}H_2(g, 100kPa) + \frac{1}{2}Cl_2(g, 100kPa) \longrightarrow H^+(b_1)+Cl^-(b_2)$

[题 2] 选择题

(1) 反应 $Cu^{2+}(a_1) \longrightarrow Cu^{2+}(a_2)$, $(a_1>a_2)$, 可构成两种电池:

① $Cu \mid Cu^{2+}(a_2) \parallel Cu^{2+}(a_1) \mid Cu$, E_1

② $Pt \mid Cu^{2+}(a_2), Cu^{+}(a') \parallel Cu^{2+}(a_1), Cu^{+}(a') \mid Cu$, E_2

则有( )。

A. $E_1=E_2$ B. $E_1=\frac{1}{2}E_2$ C. $E_1=2E_2$ D. $\frac{1}{4}E_1=E_2$

(2) 298K 时，下列两电极反应的标准电极电势为:

$Fe^{3+}+3e^- \longrightarrow Fe$, $E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe)=-0.036\ V$

$Fe^{2+}+2e^- \longrightarrow Fe$, $E^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe)=-0.439\ V$

则反应 $Fe^{3+}+e^- \longrightarrow Fe^{2+}$的 $E^{\ominus}(Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+})$等于( )。

A. 0.184V B. 0.352V C. −0.184V D. 0.770V

(3) 某电池的电池反应可写成:

① $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(l)$

② $2H_2(g)+O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(l)$

相应的电动势和化学反应平衡常数分别用 E_1、E_2 和 K_1、K_2 表示，则( )。

A. $E_1=E_2, K_1=K_2$ B. $E_1 \neq E_2, K_1=K_2$

C. $E_1=E_2, K_1 \neq K_2$ D. $E_1 \neq E_2, K_1 \neq K_2$

(4) 通过电动势测定，可以求难溶盐的活度积。欲测 AgCl(s)的活度积 K_{sp}, 应设计的电池是( )。

A. $Ag \mid AgCl(s) \mid HCl(aq) \mid Cl_2(g, p) \mid Pt$

B. $Pt \mid Cl(g, p) \mid HCl(aq) \parallel AgNO_3(aq) \mid Ag$

C. $Ag \mid AgNO_3(aq) \parallel HCl(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag$

D. $Ag \mid AgCl(s) \mid HCl(aq) \parallel AgNO_3(aq) \mid Ag$

(5) 下列电池中能直接用于测定 AgI(s)的 K_{sp} 的是( )。

A. $Ag \mid AgI(s) \mid KI(aq) \mid I_2 \mid Pt$

B. $Ag \mid Ag^{+}(aq) \parallel I^{-}(aq) \mid AgI(s) \mid Ag$

C. Ag | Ag^+(aq) ‖ I^-(aq) | I_2 | Pt

D. Ag | AgI(s) | KI(aq) ‖ $AgNO_3$ (aq) | Ag

(6) 下列能直接用于测定水的离子积 K_w 的电池是(　　)。

A. Pt | $H_2(g, p)$ | H_2SO_4(aq) | $O_2(g, p)$ | Pt

B. Pt | $H_2(g, p)$ | NaOH(aq) | $O_2(g, p)$ | Pt

C. Pt | $H_2(g, p)$ | H^+(aq) ‖ OH^-(aq) | $O_2(g, p)$ | Pt

D. Pt | H_2(g, 110kPa) | OH^-(aq) ‖ H^+(aq) | H_2(g, 100kPa) | Pt

(7) 下列电池中，电动势 E 与 Cl^-的浓度无关的是(　　)。

A. Zn | $ZnCl_2$(aq) | AgCl(s) | Ag

B. Zn | $ZnCl_2$(aq) ‖ KCl(aq) | Cl_2(g) | Pt

C. Ag | AgCl(s) | KCl(aq) | Cl_2(g) | Pt

D. Hg | Hg_2Cl_2(s) | KCl(aq) ‖ $AgNO_3$(aq) | Ag

(8) 下列电池中能用于测定 AgCl(s)的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的是(　　)。

A. Ag | AgCl(s) | KCl(aq) | Cl_2(g, 100kPa) | Pt

B. Ag | Ag^+(aq) ‖ Cl^-(aq) | Cl_2(g, 100kPa) | Pt

C. Ag | Ag^+(aq) ‖ Cl^-(aq) | AgCl(s) | Ag

D. Ag | AgCl(s) | KCl(aq) | Hg_2Cl_2(s) | Hg

(9) 电池在恒温恒压及可逆条件下放电，则系统与环境间的热交换 Q_r 值是(　　)。

A. $\Delta_r H_m$　　B. $T\Delta_r S_m$　　C. $\Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$　　D. 0

(10) 在电池 Pt | $H_2(g, p^\ominus)$ | HCl(1mol · kg^{-1}) ‖ $CuSO_4$ (0.01mol · kg^{-1}) | Cu 的阴极中加入下面四种溶液，使电池电动势增大的是(　　)。

A. 0.1 mol · kg^{-1} $CuSO_4$　　B. 0.1 mol · kg^{-1} Na_2SO_4

C. 0.1 mol · kg^{-1} Na_2S　　D. 0.1 mol · kg^{-1} $NH_3 \cdot H_2O$

解　(1) B。由于电极反应不同，转移电子的物质的量不同，所以输出的电量不同，但它们电极反应的净结果相同，即完成同样量的化学反应$\Delta_r G_m$ 相同，所以$-2E_1F= -E_2F$，即 $E_1=(1/2)E_2$，选 B。

(2) D。$-3E^{\ominus}(Fe^{3+}/Fe)F = -E^{\ominus}(Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+})F - 2E^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe)F$，故 $E^{\ominus}(Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}) = [3\times(-0.036-2\times(-0.439))]V=0.77V$，选 D。

(3) C。$\Delta_r G_m$ 比例于化学计量式中指定物质的计量系数，故 $K^{\ominus}$ 不同；而 E 是体系的强度性质，与计量式的书写形式无关，选 C。

(4) C

(5) B

(6) C

(7) C。电池 Ag|AgCl(s)|KCl(aq)|Cl_2(g)|Pt 所对应的电池反应 $Ag+\frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow AgCl$ 中无 Cl^-，故电动势 E 与 $a(Cl^-)$无关，选 C。

(8) A

(9) B

(10) A。电池反应为 $Cu^{2+} + H_2 \longrightarrow 2H^+ + Cu$，$E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{\{a(H^+)\}^2\cdot a(Cu)}{a(Cu^{2+})\cdot p(H_2)/p^{\ominus}}$ 中包含有 $a(Cu^{2+})$，故选 A。

[题 3] 对于电极反应 $Fe^{3+}+e^- \longrightarrow Fe^{2+}$，$E^{\ominus}(Fe^{3+}, Fe^{2+}) = 0.771V$，由 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus}$ 得 $\Delta_r G_m^{\ominus} = -74.5\ kJ\cdot mol^{-1}$，$K_a=1.168\times10^{13}$，由此得出此反应进行得很彻底的结论，是否合理？

解 不合理。任何电极的 $E^{\ominus}$ 值实际上都是以标准氢电极为基准的相对电极电势，$E^{\ominus}(Fe^{3+}, Fe^{2+})$是电池反应 $Fe^{3+}(a=1)+\frac{1}{2}H_2(g, p^{\ominus}) \longrightarrow Fe^{2+}(a=1) + H^+(a=1)$的相应电池的标准电动势，因此，利用 $E^{\ominus}(Fe^{3+}, Fe^{2+})$计算的 $K_a^{\ominus}$ 应该是上述电池反应而不是电极反应的平衡常数，即 Fe^{3+}还原成 Fe^{2+}比 H^+还原成 H_2 更容易，取 $K_a=1.168\times10^{13}$ 的结果，对于电池反应来说才是合理的。

[题 4] 根据电池符号，按照 $E = E_+ + E_-$ 计算电动势时，有无必要强调是电化学平衡体系？

解 有必要。E_+和 E_-都是电极的平衡电势，即电动势是可

逆电池的平衡电势。因为只有平衡电势才有严格的热力学意义，只有平衡电势对研究实际电池才有参考价值，可逆电池指出了电池中化学能转变为电能的极限。

[题 5] 试设计可以测定下列有关数据的原电池：

(1) 水的离子积 K_w；

(2) $Zn(CN)_4^{2-}$ 络离子离解常数 $K^\ominus$；

(3) $Cu+Cu^{2+}+2Cl^- \longrightarrow 2CuCl$ 的平衡常数；

(4) AgI(s)的标准生成吉布斯函数；

(5) 0.1 mol・kg^{-1}HBr 水溶液的离子平均活度系数；

(6) H_2O(l)的标准生成吉布斯函数；

(7) 溶液的 pH 值。

解 (1) Pt | $H_2(g, p)$ | KOH(a) ‖ HCl(a) | $H_2(g, p)$ | Pt；

(2) Zn | $Zn(CN)_4^{2-}$ (a) ‖ Zn^{2+}(a) | Zn；

(3) Cu | $CuSO_4$(s) ‖ HCl(a) | CuCl(s) | Cu；

(4) Ag | AgI(s) | KI(aq) | I_2 | Pt；

(5) Pt | $H_2(g, p)$ | HBr(a) ‖ AgBr(s) | Ag；

(6) Pt | $O_2(g,\ p^\ominus)$ | OH^-(a) ‖ H^+(a) | $H_2(g,\ p^\ominus)$ | Pt；

(7) Pt | H_2(g, 100kPa) | 待测溶液 ‖ KCl(饱和) | Hg_2Cl_2(s) | Hg

[题 6] 为什么不能用普通伏特计来测量可逆电池的电动势?

解 可逆电池的电动势是在电流等于零时两电极间的电势差。尽管伏特计本身电阻很大，通过的电流很小，但不等于零，不满足可逆电池的条件，而且电池本身有内阻，若有电流通过，就必然产生电势降，伏特计测得的只是两电极间的电势降，故不能用伏特计来直接测量，需用对消法来测量可逆电池的电动势。

[题 7] 将一电动势为 E 的可逆电池置于恒温槽中，此电池短路时有 F 电量通过。若此电池中发生的化学反应与可逆放电时的化学反应相同，如何求得以此电池和恒温槽为体系的$\Delta S_{总}$。

解 电池短路不做电功，相当于直接进行化学反应，其焓变ΔH 全部转化为热，恒温槽获得的热量$Q_p = -\Delta H$，所以，

$$\Delta S_{槽}=\frac{Q_p}{T}=-\frac{\Delta H}{T}$$

若电池恒温可逆放电，则热效应

$$Q_r=T\Delta S=\Delta H+zFE\ ,\quad \Delta S_{电池}=\frac{Q_r}{T}=\frac{\Delta H+zFE}{T}$$

由于电池可逆放电且短路时始末态相同，$\Delta S_{电池}$也是电池短路时的熵变，所以，$\Delta S_{总}=\Delta S_{电池}+\Delta S_{槽}=\frac{\Delta H+zFE}{T}-\frac{\Delta H}{T}=\frac{zFE}{T}>0$

短路放电是一自发过程。

[题 8] 对于电池 Pt | $H_2(g,p)$ | $HCl(a)$ | $Cl_2(g,p)$ | Pt，当计算 E 和 $E^{\ominus}$ 时，将电池反应写成①$H_2(g,p)+Cl_2(g,p) = 2HCl(l)$ 和②$\frac{1}{2}H_2(g,p)+Cl_2(g,p) = HCl(l)$，其计算结果是否相同？

解 E 及 $E^{\ominus}$ 为强度性质的量，故计算结果相同。用式 $E^{\ominus}=\frac{RT}{zF}\ln K_a$ 计算时，上述两个反应式有如下关系：

$$K_{a(1)}=K_{a(2)}^2\ ,\quad z_1=2z_2$$

所以，

$$E^{\ominus}=\frac{RT}{zF}\ln K_{a(2)}=\frac{RT}{\frac{1}{2}z_1F}\ln K_{a(1)}^{\frac{1}{2}}=\frac{RT}{z_1F}\ln K_{a(1)}$$

由此可见，计算结果是相同的。

[题 9] 恒温恒压下，指定原电池分三种情况放电。(1) 电流等于零；(2) 电流大于零；(3) 电池短路。问上述三种情况下，电池的电动势是否相同，开路电压是否相同？

解 对于指定原电池，外界条件一定时，电动势是一定的，它是电池的固有属性，不因放电方式的不同而改变，即无论电池是否开路或可逆其值不变。电流等于零时，电池可逆放电，开路电压等于电动势；电流大于零时，体系不处于平衡态，此时开路电压不等于电动势，其差值取决于电池工作过程中不可逆程度；电池短路，外电阻为零，开路电压等于零。

[题 10]　化学反应在电池中进行与在普通反应器中进行有何不同？

解　在普通反应器中，反应物分子直接接触，如果是氧化还原反应，得失电子直接在氧化剂和还原剂之间进行；若把反应设计在电池中进行，则反应物并不接触，阳极氧化和阴极还原是分开进行的，电子的得失是通过外导线传导的。恒温恒压下，对于普通反应器中的自发反应，化学能全部转化为热能，其数值等于系统的焓变；若反应在电池中进行，则化学能将部分转化为电能，系统对环境做电功，可逆条件下做的最大有用功为W'_r，其数值等于系统吉布斯函数的减少，$W'_r = zFE = -(\Delta_r G_m)_{T,p}$。从热力学观点看，由于系统与环境有电能交换，在电解池中可进行$\Delta_r G_m > 0$ 的反应，并能通过改变外加电压调整反应速度，而这些反应在普通反应器中是不会自发进行的。

[题 11]　在恒温恒压下，对同一电池，下列三种情形下的W'、Q_p、$\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$ 及$\Delta_r H_m$ 关系如何？设三种情形下的电池反应相同。

(1) 可逆放电,电动势为 E；

(2) 电池短路;

(3) 不可逆放电,两极电势差为 E'。

解　(1) 因为 G、S 及 H 是状态函数,且三种情形下的电池反应相同，所以三种情形下$\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$ 及$\Delta_r H_m$ 相同。

$$\Delta_r G_m = -zFE, \quad \Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m - T\Delta_r S_m = -zFE + zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

(2) W'是非体积功，这里是电功：　$W' = -$电量$\times$电势差

① 可逆放电,电动势为 E 时：　$W' = -zFE$

② 电池短路时不做电功：　$W' = 0$

③ 不可逆放电,两极电势差为 E'时：$W' = -zFE'$

(3) Q_p 是恒压热；由热力学第一定律，$\Delta U = Q + W$，有

$$Q_p = \Delta_r U_m - W = \Delta_r U_m - (-p\Delta_r V_m + W')$$
$$= H_{m,2} - H_{m,1} - W' = \Delta_r H_m - W' = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m - W'$$

① 可逆放电，电动势为 E 时：$W' = -zFE = \Delta_r G_m$

$$Q_p = Q_r = T\Delta_r S_m$$

② 电池短路时不做电功：$W' = 0$，$Q_p = \Delta_r H_m$

③ 不可逆放电，两极电势差为 E'时：

$$W' = -zFE' \quad 且 \quad \Delta_r G_m = -zFE$$

$$Q_p = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m - W' = -zFE + T\Delta_r S_m + zFE'$$
$$= zF(E' - E) + T\Delta_r S_m = zF\Delta E + Q_r$$

上式是电池实际工作时热效应的计算公式，ΔE 是电池的实际工作电压与电动势的差值，ΔE 越大，电池输出的电功越少，散失的热量越多。电池短路时，$E'=0$，$Q_p = \Delta_r H_m$。

[题 12] 在 298K 时，电极 $Ag \mid Ag^+(aq)$ 和 $Ag \mid AgCl(s) \mid Cl^-(aq)$的标准电极电势分别为 0.7791 V 和 0.2224 V，试计算：

(1) AgCl 的活度积；

(2) 该活度下 AgCl 在纯水中的溶解度。

解 依题意，由给定两电极组成原电池：$Ag \mid Ag^+(aq) \parallel Cl^-(aq) \mid AgCl(s) \mid Ag$，

电极反应：(–) $Ag \longrightarrow Ag^+(aq) + e^-$

(+) $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-(aq)$

电池反应：$AgCl(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F}\ln\frac{a(Ag^+)\cdot a(Cl^-)}{a\{AgCl(s)\}}$$

其中 $E^\ominus = E^\ominus\{AgCl(s)/Ag\} - E^\ominus(Ag^+/Ag)$，在电池达平衡时 $E = 0$，$a(Ag^+)\cdot a(Cl^-) = K_{sp}$，所以 $E^\ominus = \frac{RT}{F}\ln K_{sp}$，令 T=298K，可求得 $K_{sp}=1.75\times10^{-10}$

[题 13] 设 25℃时有下列电池：

$$Au \mid AuI(s) \mid HI(a) \mid H_2(g, p^{\ominus}) \mid Pt$$

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 当 $b(HI)=10^{-4}mol \cdot kg^{-1}$ 时，$E = -0.97$ V；当 $b(HI) = 3.0mol \cdot kg^{-1}$时，$E = -0.41V$。计算 3.0 $mol \cdot kg^{-1}$的 HI 溶液的平均活度系数$\gamma_{\pm}$；

(3) 已知$E^{\ominus}(Au^{+}/Au)=1.68V$，计算 AuI 的溶度积 K_{sp}。

解 (1) 电极反应：(–) $Au(s)+I^{-}(a) \longrightarrow AuI(s)+e^{-}$

$$(+)\ H^{+}(a)+e^{-} \longrightarrow \frac{1}{2}H_2(g, p^{\ominus})$$

电池反应：$Au(s)+HI(a) \longrightarrow AuI(s)+\frac{1}{2}H_2(g, p^{\ominus})$

(2) $$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{F}\ln\frac{a\{AuI(s)\}\cdot(p(H_2)/p^{\ominus})^{1/2}}{a\{Au(s)\}a(HI)}$$

$$= E^{\ominus} - 0.05916\lg a(HI)$$

$$= E^{\ominus} + 0.05916\lg\left(\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^2 \cdot \gamma_{\pm}^2$$

当 $b(HI)=1.0\times10^{-4}\ mol \cdot kg^{-1}$时，溶液极稀，$\gamma_{\pm}=1$

$$E^{\ominus} = E - 0.05916\lg\left(\frac{b}{b^{\ominus}}\right)^2 = \{-0.97 - 0.05916\lg\left(\frac{10^{-4}}{1}\right)^2\}V$$

$$= -0.4969V$$

当 $b(HI) = 3.0\ mol \cdot kg^{-1}$时，$-0.41 = -0.4969 + 0.05916\lg(3.0^2 \times \gamma_{\pm}^2)$

所以 $$\gamma_{\pm} = 1.81$$

[题 14] 在 25°C 时，计算下列电池 $Ag|AgI(s)\|CdI_2(a=0.058)|Cd$ 的电动势。

解 电极反应：(–) $2Ag(s) + 2I^{-} \longrightarrow 2AgI(s) + 2e^{-}$

$$(+)\ Cd^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cd$$

电池反应：$2Ag(s) + 2I^{-} + Cd^{2+} \longrightarrow 2AgI(s) + Cd$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{\{a(I^{-})\}^2 \cdot a(Cd^{2+})},$$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\mathrm{Cd^{2+}/Cd}) - E^{\ominus}\{\mathrm{Ag, AgI(s)/I^-}\}$$

$E^{\ominus}(\mathrm{Cd^{2+}/Cd}) = -0.4029\mathrm{V}$， $E^{\ominus}\{\mathrm{Ag, AgI(s)/I^-}\} = -0.152\mathrm{V}$

且 $$\{a(\mathrm{I^-})\}^2 a(\mathrm{Cd^{2+}}) = a(\mathrm{CdI_2}) = 0.058$$

所以 $$E = \{-0.402 - (-0.152) + \frac{0.05916}{2}\lg 0.058\}\mathrm{V}$$

$$= -0.2866\mathrm{V}$$

按题给电池符号所计算的 E 为负值，该电池反应不能自发进行，说明原设正、负极恰好相反。

[题 15] 298K 时，电池 Cd | $CdCl_2$(0.01mol • dm^{-3}) | AgCl(s) | Ag 的电动势为 0.7588V，标准电动势为 0.5732V。试计算该 $CdCl_2$ 溶液中的平均活度系数。

解 电极反应：(–) $\mathrm{Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+} + 2e^-}$

(+) $\mathrm{2AgCl(s) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + 2Cl^-}$

电池反应：$\mathrm{Cd(s) + 2AgCl(s) \longrightarrow 2Ag(s) + 2Cl^- + Cd^{2+}}$

$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\{a(\mathrm{Cl^{-1}})^2 \cdot a(\mathrm{Cd^{2+}})\}$$

$$= E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln\{(2c\cdot\gamma_{\pm})^2(c\cdot\gamma_{\pm})\}$$

$$= E^{\ominus} - \frac{RT}{zF}\ln(4c^3\gamma_{\pm}^3)$$

已知 $c = 0.01\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$, $E = 0.7585$ V, $E^{\ominus} = 0.5732$ V, $z = 2$, 所以

$$\ln(4\times10^{-6}\gamma_{\pm}^3) = \frac{(0.5732 - 0.7585)\times2\times96485}{8.314\times298} = -6.27$$

故 $$\gamma_{\pm} = 0.51$$

[题 16] 在 25℃时，将反应 $\mathrm{Ag(s) + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow AgCl(s) + Hg(l)}$ 设计成可逆电池，测得其电动势为 0.0455V，电池温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 3.38\times10^{-4}\ \mathrm{V\cdot K^{-1}}$。求该反应在 25℃时的$\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$、

$\Delta_r H_m$ 及反应在电池中可逆进行时的过程热和 Ag 与 Hg_2Cl_2 直接作用时的过程热。

解 电极反应：(−) $Ag(s)+Cl^-(a) \longrightarrow AgCl(s)+e^-$

(+) $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)+e^- \longrightarrow Hg(l)+Cl^-(a)$

电池反应：$Ag(s)+\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow AgCl(s)+Hg(l)$，$z=1$

设计电池为：Ag(s) | AgCl(s) | KCl(a) | Hg_2Cl_2(s) | Hg(l)

$$\Delta_r G_m = -zFE = (-96485\times 0.0455)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -4.39\times 10^3\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = (96485\times 3.38\times 10^{-4})\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$= 32.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = (-4.39\times 10^{-3}+298.15\times 32.6)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 5.32\times 10^3\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

反应在电池中可逆进行时的过程热

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = (298.15\times 32.6)\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 9.71\times 10^3\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ag 与 Hg_2Cl_2 直接作用时的过程热

$$Q_p = \Delta_r H_m = 5.32\times 10^3\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题 17] 分别测得电池 Zn(s) | $Zn^{2+}\{a(Zn^{2+})=1\}$ ‖ $Cu^{2+}\{a(Cu^{2+})=1\}$ | Cu(s) 的电动势 E_1(298.15K)=1.1030V, E_2(313.15K) = 1.0961V。该电池在上述温度范围内温度系数为常数，求该电池反应在 25℃时的 $\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$、$Q_{r,m}$ 及标准平衡常数。

解 电极反应：(−) $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

(+) $Cu^{2+}(aq)+2e^- \longrightarrow Cu(s)$

电池反应：$Zn(s)+Cu^{2+}(aq) \longrightarrow Zn^{2+}(aq)+Cu(s)$，$z=2$

因参与电池反应的各物质的活度均为 1，故实测的电动势就是电池的标准电动势，即 $E=E^\ominus$，所以

$$\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=\frac{E_2^{\ominus}-E_1^{\ominus}}{T_2-T_1}=\frac{1.0961-1.1030}{313.15-298.15}\mathrm{V\cdot K^{-1}}$$

$$=-4.6\times10^{-4}\mathrm{V\cdot K^{-1}}$$

298.15K 时，

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=-zFE_1^{\ominus}=-2\times96484.6\times1.1030\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$=-212.85\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=zF\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p=2\times96484.6\times(-4.6\times10^{-4})\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=-88.78\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_r G_m^{\ominus}+T\Delta_r S_m^{\ominus}=-zFE_1^{\ominus}+zFT\left(\frac{\partial E^{\ominus}}{\partial T}\right)_p$$

$$=[-212.85+298.15\times(-88.78\times10^{-3})]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$=-239.31\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$Q_{r,m}=T\Delta_r S_m^{\ominus}=298.15\times(-88.78\times10^{-3})\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}=-26.46\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\ln K^{\ominus}=\frac{zFE_1^{\ominus}}{RT_1}=\frac{2\times96484.6\times1.1030}{8.314\times298.15}=85.87$$

所以 $K^{\ominus}=1.954\times10^{37}$

[题18] 电池 Hg | $Hg_2Br_2(s)$ | $Br^-(aq)$ | AgBr(s) | Ag，在标准压力下，电池电动势与温度的关系是：$E=68.04/\mathrm{mV}+0.312\cdot(T/\mathrm{K}-298.15)/\mathrm{mV}$，写出通过 1$F$ 电量时的电极反应与电池反应，计算 25℃时该电池反应的$\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r H_m^{\ominus}$、$\Delta_r S_m^{\ominus}$。若通过 2F 电量，则电池所做的可逆电功是多少？

解 通过 1F 电量时，$z=1$。

电极反应：(–) $Hg(l)+Br^-(aq)\longrightarrow\frac{1}{2}Hg_2Br_2(s)+e^-$

(+) $AgBr(s)+e^-\longrightarrow Ag(s)+Br^-(aq)$

电池反应：$Hg(l)+AgBr(s)\longrightarrow\frac{1}{2}Hg_2Br_2(s)+Ag(s)$

25℃、100 kPa 时，

$$E^{\ominus}=68.04\ \text{mV}=6.804\times10^{-2}\ \text{V}$$

所以 $\Delta_r G_m^{\ominus}=-zFE^{\ominus}=-1\times96484.6\times6.804\times10^{-2}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$=-6.565\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由题意，$\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_p=0.312\times10^{-3}\ \text{V}\cdot\text{K}^{-1}$，则

$$\Delta_r S_m^{\ominus}=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=1\times96484.6\times0.312\times10^{-3}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=30.103\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_r G_m^{\ominus}+T\Delta_r S_m^{\ominus}=(-6565+298.15\times30.103)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=2410.21\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

若通电 $2F$ 电量，$z=2$，则电池所做电功为：

$$W'=zFE=2\times96484.6\times6.804\times10^{-2}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=13.13\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题19] 在 298.15K 和 100kPa 下，将一可逆电池短路，使 $1F$ 电量通过电池，此时放出的热量恰为电池可逆放电时所吸收热量的 43 倍，已知$\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_p=1.4\times10^{-4}\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$，求此电池的标准电动势。

解 电池可逆放电时吸热 $Q_{r,m}=T\Delta_r S_m^{\ominus}=zFT\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

电池短路时，$Q_p=\Delta_r H_m=-43\,Q_{r,m}$

$$\Delta_r G_m^{\ominus}=\Delta_r H_m^{\ominus}-T\Delta_r S_m^{\ominus}=-zFE^{\ominus}-43Q_{r,m}-Q_{r,m}=-1FE^{\ominus}$$

$$E^{\ominus}=44\times298.15\times1.4\times10^{-4}\text{V}=1.837\ \text{V}$$

[题 20] 设计实现下述过程 $Ag^+(1.0\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})\longrightarrow Ag^+(0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ 的电池，若不考虑温度系数，计算此电池在 25℃时的 E、$\Delta_r G_m$、$\Delta_r G_m^{\ominus}$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$ 及电池在可逆放电时的热效应；若此电池中两电极的溶液体积相等，将电池短路，直至无电流通过后，求此时各电极溶液中 Ag^+的浓度各为多少？

解 设计电池为：$Ag\,|\,Ag^+(0.1m)\,\|\,Ag^+(1.0m)\,|\,Ag$，$z=1$

因为 $E = E_+ - E_- = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} = \left(0.05916\lg\frac{1}{0.1}\right)\text{V} = 0.05916\text{V}$

$$\Delta_r G_m = -zFE = -5709\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1},\ \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{F}\ln\frac{a_2}{a_1}$$

所以 $\Delta_r S_m = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = R\ln\frac{a_2}{a_1} = 8.314\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}\ln\frac{1.0}{0.1}$

$$= 19.147\ \text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -RT\ln\frac{a_2}{a_1} + RT\ln\frac{a_2}{a_1} = 0$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = 298.15 \times 19.147\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 5710.5\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

故可逆放电时，电池能将从环境吸收的热量转化为电能。

又 $E^\ominus = 0$， 故 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$，将电池短路至无电流，$E = 0$，两电极中 Ag^+离子的浓度相等，即 $\frac{1+0.1}{2}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.55\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$。

[题 21] 已知下列电池：

(1) Pt | $Cu^+(a)$, $Cu^{2+}(a')$ || $Cu^+(a)$ | Cu

(2) Pt | $Cu^+(a)$, $Cu^{2+}(a')$ || $Cu^{2+}(a')$ | Cu

(3) Cu | $Cu^{2+}(a^-)$ || $Cu^+(a)$ | Cu

各离子浓度均为 1mol·dm^{-3}，$E^\ominus(Cu^+/Cu)$=0.522 V，$E^\ominus(Cu^{2+}/Cu)$ = 0.340V，$E^\ominus(Cu^{2+}/Cu^+)$= 0.158V，写出各电池反应并计算电池的标准电动势和电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$。

解 各电池的电池反应：

(1) 电极反应：(–) $Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+} + e^-$

(+) $Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$

电池反应：$2Cu^+ \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$, z =1，要求两电极溶液中 Cu^+ 活度相同；

(2) 电极反应：(–) $2Cu^+ \longrightarrow 2Cu^{2+} + 2e^-$

(+) $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$

电池反应： $2Cu^+ \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$, z =2，要求两电极溶液中

Cu^{2+}活度相同；

(3) 电极反应：(–) $Cu \longrightarrow Cu^{2+}+2e^-$

$$(+)\ 2Cu^+ + 2e^- \longrightarrow 2Cu$$

电池反应：$2Cu^+ \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$, z =2,

由 $E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus$ 分别得到各电池的标准电动势：

$$E_1^\ominus = (0.522-0.158)\text{V} = 0.364\text{V}$$

$$E_2^\ominus = (0.340-0.158)\text{V} = 0.182\text{V}$$

$$E_3^\ominus = (0.522-0.340)\text{V} = 0.182\text{V}$$

由 $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus$ 分别得到各电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$：

$$\Delta_r G_{m,1}^\ominus = \{-1 \times 96485 \times 0.364 \times 10^{-3}\}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -35.12\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,2}^\ominus = \{-2 \times 96485 \times 0.182 \times 10^{-3}\}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -35.12\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,3}^\ominus = \{-2 \times 96485 \times 0.182 \times 10^{-3}\}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -35.12\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

析 对比三个电池可知，它们是由不同电极组成的，由于电极反应不同，所转移的电子的物质的量不同，输出电量不同，故电动势不同；但它们电极反应的净结果是相同的，即相同条件下完成同样量的化学反应 $\Delta_r G_m^\ominus$ 相同。可逆放电时，对外做的最大电功 W_r'也相同。因此，转移电子的物质的量反映了输出电量的大小，z 越大，在电功相同的情况下，其电动势越小。

[题 22] 在 Sn-Bi 合金中，Sn 的浓度 b_m= 0.8942 mol · kg^{-1}，用纯 Sn 和 Sn-Bi 合金作电极，熔融 $SnCl_2$ 作电解质组成电池：

$$\text{Sn(l, } a\text{=1)} \mid \text{SnCl}_2\text{(l)} \mid \text{Sn-Bi(合金, l, } b_m = 0.8942\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

335℃时测得此电池的电动势 $E = 2.8 \times 10^{-3}$ V，求 335℃时该合金中 Sn 的活度。

解 电极反应：(–) $\text{Sn(l)} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}\text{(l)} + 2e^-$

$$(+)\ \text{Sn}^{2+}\text{(l)} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn(合金，l, } b_m = 0.8942\ \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

电池反应：$\text{Sn(l)} \longrightarrow \text{Sn(合金，l, } b_m\text{=0.8942 mol} \cdot \text{kg}^{-1}), z\text{=2}$

该浓差电动势 $E = \dfrac{RT}{zF}\ln\dfrac{a(\text{Sn}_{纯})}{a(\text{Sn}_{合金})}$，对于纯锡 $a(\text{Sn}_{纯})$=1，因此

$$\ln a(\mathrm{Sn}_{合金})=-\frac{zFE}{2.303RT}=-\frac{2\times96485\times2.8\times10^{-3}}{2.303\times8.314\times(273.15+335)}=0.0464$$

所以 $$a(\mathrm{Sn}_{合金})=0.8987$$

析 要测合金中某组分浓度时，可将此组分的纯金属电极（标准态）与待测合金电极插入含有该金属离子的熔融盐中组成浓差电池，由测得的电池的电动势就可算出待测组分的浓度。此处的电解质不是水溶液而是熔融盐，故称熔盐电池。如果在电池工作温度下，作为电极的金属及合金均可熔化时，应采取措施使其与电解质熔体隔离；若工作温度低于电解质熔点，则可加入碱金属作为助熔剂以降低其熔点。

[题23] 对下列电池 $\mathrm{Pt}\,|\,\mathrm{H_2}(\mathrm{g},p_1)\,|\,\mathrm{HCl}(a)\,|\,\mathrm{H_2}(\mathrm{g},p_2)\,|\,\mathrm{Pt}$，设 H_2 服从状态方程 $pV_\mathrm{m}=RT+\alpha p$，式中常数 $\alpha=1.48\times10^{-5}$ $\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$。当氢气压力 $p_1=20\,p^\ominus$，$p_2=p^\ominus$ 时，

(1) 计算电池在 293K 时的电动势；

(2) 电池放电时是吸热还是放热，为什么？

解 (1) 电池反应：$\mathrm{H_2}(\mathrm{g},p_1)\longrightarrow\mathrm{H_2}(\mathrm{g},p_2)$, $z=2$

电池反应的吉布斯函数变为：

$$\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}=\int_{p_1}^{p_2}V_\mathrm{m}\mathrm{d}p=RT\ln\frac{p_2}{p_1}+\alpha(p_2-p_1)$$

$$E=-\frac{\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}}{zF}=\{RT\ln\frac{p_1}{p_2}+\alpha(p_1-p_2)\}\frac{1}{zF}$$

$$=\frac{1}{2\times96485}(8.314\times293\ln\frac{20}{1}+1.48\times10^{-5}\times19\times10^{5})\mathrm{V}$$

$$=0.0378\mathrm{V}$$

(2) 电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=\frac{R}{zF}\ln\frac{p_1}{p_2}$

电池可逆放电时与环境的热交换为：

$$Q=T\Delta_\mathrm{r}S_\mathrm{m}=zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=RT\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$= (8.314 \times 293 \ln 20)\mathrm{J} = 7298\mathrm{J} > 0$$

即放电时电池从环境吸收热量。

由于 $-\Delta_r G_m = zFE = -\Delta_r H_m + T\Delta_r S_m$，即 $-\Delta_r H_m < zFE$，电池反应的热效应小于电功，除反应热全部转变为电功外，从环境中所吸收的可逆热也变为电功。

[题 24] AgCl(s)在 25℃的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus\{\mathrm{AgCl(s)}\} = -127.03\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，Ag(s)，AgCl(s)和 Cl_2(g)在 25℃的标准摩尔熵分别是 $S_m^\ominus(\mathrm{Ag}) = 42.70\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$，$S_m^\ominus\{\mathrm{AgCl(s)}\} = 96.11\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$，$S_m^\ominus\{\mathrm{Cl_2(g)}\} = 222.95\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$。试计算电池 Ag | AgCl(s) | HCl(0.1mol · kg^{-1}) | Cl_2(g, 100 kPa) | Pt 在 25℃时的电动势、电池可逆放电时的热效应、电池的温度系数及 AgCl 的分解压。

解 电极反应：(–) $\mathrm{Ag(s) + Cl^{-1}(0.1mol \cdot kg^{-1}) \longrightarrow AgCl(s) + e^-}$

$$(+)\ \frac{1}{2}\mathrm{Cl_2}(\mathrm{g}, p^\ominus) + \mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Cl^{-1}(0.1mol \cdot kg^{-1})}$$

电池反应：$\frac{1}{2}\mathrm{Cl_2}(\mathrm{g}, p^\ominus) + \mathrm{Ag(s)} \longrightarrow \mathrm{AgCl(s)},\ z = 1$

因

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus\{\mathrm{AgCl(s)}\} = -127.03\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_{m,B}^\ominus = S_m^\ominus\{\mathrm{AgCl(s)}\} - S_m^\ominus\{\mathrm{Ag(s)}\} - \frac{1}{2}S_m^\ominus\{\mathrm{Cl_2(g)}\}$$

$$= (96.11 - 42.7 - \frac{1}{2} \times 222.95)\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$= -58.06\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_f G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

$$= \{-127.03 \times 10^3 - 298.15 \times (-58.06)\}\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$= -109.72\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

所以

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = (-\frac{-109.72 \times 10^3}{1 \times 96485})\mathrm{V} = 1.1372\mathrm{V}$$

$$Q_{r,m}=T\Delta_r S_m^\ominus=\{298.15\times(-58.06)\}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-17.31\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

又
$$\Delta_r S_m^\ominus = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

所以
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=\frac{\Delta_r S_m^\ominus}{zF}=\left(\frac{-58.06}{96485}\right)\text{V}\cdot\text{K}^{-1}=-0.0006018\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$$

AgCl(s)的分解反应：　$AgCl(s)\longrightarrow Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g)$

$$\Delta_r G_{m,分解}^\ominus=-RT\ln K_{分解}^\ominus\text{，又}\Delta_r G_{m,分解}^\ominus=-\Delta_f G_m^\ominus$$

即
$$\ln K_{分解}^\ominus=\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{RT}=-\frac{109.72\times10^3}{8.314\times298.15}=-44.26$$

所以
$$K_{分解}^\ominus=5.9997\times10^{-20}$$

而
$$K_{分解}^\ominus=\left[\frac{p(Cl_2)}{p^\ominus}\right]^{\frac{1}{2}}$$

所以　AgCl 的分解压力 $p(Cl_2)=\dfrac{(K_{分解}^\ominus)^2}{p^\ominus}=3.5996\times10^{-34}\,\text{Pa}$

[题 25]　已知电池 Pt | H_2(g, 100kPa) | NaOH(aq) | HgO(s) | Hg 的 E(298.15K)= 0.9261V, 电池 Pt | H_2(g, 100kPa) | H_2SO_4(aq) | O_2(g,100kPa) | Pt 的 E(298.15K)=1.229V, HgO 的分解温度为 838K，设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关，求 HgO 在 298K 的分解压及在空气中的分解温度。

解　两电池反应分别为: $H_2(g)+HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)$　(1)

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)\qquad(2)$$

(1)式减(2)式得：$HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+\frac{1}{2}O_2(g)$

因
$$\Delta_r G_m^\ominus=\Delta_r G_m^\ominus(1)-\Delta_r G_m^\ominus(2)=-RT\ln K^\ominus$$

$$\ln K^\ominus=\frac{2F\{E^\ominus(1)-E^\ominus(2)\}}{RT}=\frac{2\times96485\times(0.9261-1.229)}{8.314\times298}=-23.58$$

$$K^{\ominus}=\left[\frac{p(O_2)}{p^{\ominus}}\right]^{\frac{1}{2}}=5.75\times10^{-11}$$

所以 $$p(O_2)=3.3\times10^{-16}\text{Pa}$$

又 $K^{\ominus}(838\text{K})=\left[\frac{p(O_2)}{p^{\ominus}}\right]^{\frac{1}{2}}=1$，$\ln\frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)}=-\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus}&=\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)}\\&=\left(\frac{8.314\times298\times838}{838-298}\ln\frac{1}{5.75\times10^{-11}}\right)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\\&=90.658\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

设 HgO(s)在空气中的分解温度为 T_3，则 $K^{\ominus}(T_3)=0.21^{1/2}$

$$\ln\frac{K^{\ominus}(T_3)}{K^{\ominus}(T_2)}=-\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_3}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{0.21^{1/2}}{1}=-\frac{90.658\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{T_3}-\frac{1}{838}\right)$$

所以 $$T_3=791\text{K}$$

[题 26] 某化学反应，在等温等压 (298K, 101325Pa)下，在普通反应器内放热 62.58 kJ，若将该反应安排在相同温度和压力下的可逆电池中进行，则吸热 6258J。求：

(1) 该化学反应的 $\Delta_r S_m$；

(2) 该反应在普通容器内进行时环境熵变及总熵变；

(3) 系统可能做的最大电功。

解 (1) 电池可逆放电时，$Q_{r,m}=T\Delta_r S_m$，

所以 $$\Delta_r S_m=\frac{Q_{r,m}}{T}=\frac{6258}{298}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}=21\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 由于在普通反应器中进行和在可逆电池中进行始末态相同，所以

$$\Delta_r S_{m\,系统} = 21\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{环} = -\frac{Q_p}{T} = -\frac{-62580}{298}\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 210\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{总} = \Delta S_{系统} + \Delta S_{环} = (21 + 210)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 231\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

(3) 系统可能做的最大电功

$$W_r' = zFE = -\Delta_r G_m = -(\Delta_r H_m - T\Delta_r S_m)$$

$$= \{-(-62580) + 6258\}\ \text{J}$$

$$=68838\text{J}$$

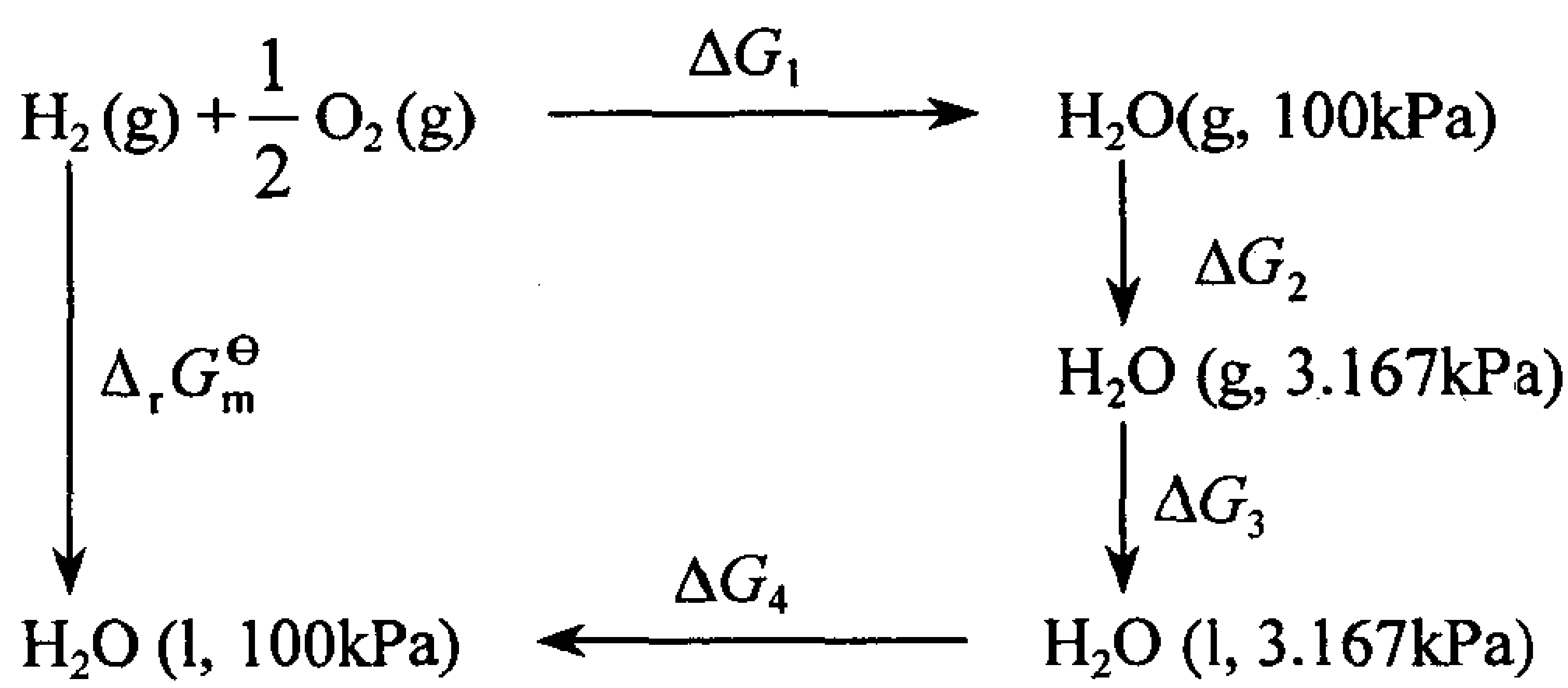
[题 27] 298 K 时，$2H_2O(g) \longrightarrow 2H_2(g)+O_2(g)$的 $K^\ominus = 9.7 \times 10^{-81}$，水在此温度下的饱和蒸气压为 3.167kPa, 求 298K 时电池 Pt | H_2(g, 100kPa) | H_2SO_4($0.01\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) | O_2(g, 100kPa) | Pt 的标准电动势。

解 电极反应：(–) $H_2(g) \longrightarrow 2H^+(aq)+2e^-$

(+) $\frac{1}{2}O_2(g)+2H^+(aq)+2e^- \longrightarrow H_2O(l)$

电池反应：$\frac{1}{2}O_2(g)+H_2(g) \longrightarrow H_2O(l),\ z = 2$

欲求该电池的标准电动势，需先求该电池反应的$\Delta_r G_m^\ominus$，可设计下述过程：



因 $$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4$$

$$\Delta G_1 = RT\ln(9.7 \times 10^{-81})^{1/2},\quad \Delta G_2 = RT\ln\frac{3.167}{100},\quad \Delta G_3 = 0,\quad \Delta G_4 \approx 0$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \frac{1}{2}RT\ln 9.7\times10^{-81} + RT\ln\frac{3.167}{100} = -2FE^\ominus$$

所以
$$E^\ominus = 1.229\text{V}$$

[题 28] 电池 Pt | H_2(g, 100kPa) | 待测 pH 溶液 ‖ 摩尔甘汞电极，25℃时测得电动势 E=0.664 V，试计算待测溶液的 pH 值。

解 电极反应：(–) H_2(g, 100kPa) ⟶ $2H^+$(aq) +$2e^-$

(+) Hg_2Cl_2(s)+$2e^-$ ⟶ 2Hg(l) + $2Cl^-$(aq)

电池反应：H_2(g, 100kPa) + Hg_2Cl_2(s) ⟶

$2H^+$(aq) + 2Hg(l) + $2Cl^-$(aq)

因
$$E_- = \frac{RT}{2F}\ln\frac{\{a(H^+)\}^2}{p(H_2)/p^\ominus} = \frac{RT}{F}\ln a(H^+) = -0.05916\text{pH}$$

$$E_+ = 0.2799\text{ V}$$

$$E = E_+ - E_- = \{0.2799-(-0.05916\text{pH})\}\text{ V} = 0.664\text{ V}$$

所以
$$\text{pH} = \frac{0.664-0.2799}{0.05916} = 6.493$$

习 题 精 粹

1. 已知电池 Pb(s) | $PbSO_4$ (s) | H_2SO_4(0.01mol · kg^{-1}) | H_2(g,100kPa) | Pt，25℃时的电动势为 0.1705 V，有关物质在 25℃时的标准摩尔生成吉布斯函数为$\Delta_f G_m^\ominus\{H_2SO_4(aq)\} = -742.99$ kJ · mol^{-1}，$\Delta_f G_m^\ominus\{PbSO_4(s)\} = -811.24$ kJ · mol^{-1}。

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 求 25℃时的标准电极电势 $E^\ominus\{SO_4^{2-}/PbSO_4(s)/Pb\}$；

(3) 求 25℃时 H_2SO_4 在浓度为 0.01mol · kg^{-1}溶液中的 $a_\pm$和$\gamma_\pm$。

2. 已知反应 H_2(g) + HgO(s)⟶Hg(l) + H_2O(l)，$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \{-1.957\times10^5 + 56.90\times(T/\text{K})\}$J · mol^{-1}。

(1) 求此反应的$\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$和$\Delta_r C_{p,m}$；

(2) 将上述反应设计成原电池；

(3) 求 25℃、$p(H_2)=0.5p^{\ominus}$ 时,电池的电动势以及该电池可逆放电 1F 时与环境交换的热量。

3. 在 298K 时, 测得电池 Zn | ZnCl (a_1=0.01) | HCl (a_1=0.02) | H_2(g, 0.98$p^{\ominus}$) | Pt 的电动势 $E_{实验}$ = 0.695V。已知该电池的液体接界电势 $E_{液接}$ = − 0.03 V。

(1) 写出电极反应及电池反应;

(2) 求锌电极的标准电极电势。

4. 在 298K 时, 电池 Zn | $ZnSO_4$(0.01mol · kg^{-1}) | Ag_2SO_4(s) | Ag 的电动势 E=1.559V, 已知此温度下 Ag_2SO_4 的溶度积 K_{sp} = 9.58×10^{-6}, $E^{\ominus}$ (Ag^+/Ag)=0.799V。

(1) 写出电极反应和电池反应;

(2) 用德拜-休格尔极限公式(式中常数 A=0.509(mol^{-1} · kg)$^{1/2}$)计算 $ZnSO_4$ 在此浓度下的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$;

(3) 计算 298K 时,电极 Zn^{2+} | Zn 的标准电极电势。

5. 已知电池 Cu | Cu $(Ac)_2$ (b = 0.1mol · kg^{-1}) | AgAc(s) | Ag 的电动势与温度的关系为 E = {0.372 + 2.0×10^{-4}(t /℃ − 25)}V。已知 $E^{\ominus}$ (Cu^{2+}/Cu) = 0.337 V, $E^{\ominus}$ (Ag^+/Ag) = 0.799 V。写出电极反应及电池反应, 并计算 298K 时该反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$ 及 AgAc(s)的溶度积 K_{sp}(假设活度系数均为 1)。

6. 平衡电动势为 1.14V, 温度系数为 5.95×10^{-4}V · K^{-1} 的原电池在恒温槽中恒温。25℃时电池短路, 有 1000C 的电量通过。设短路时电池发生的化学反应与可逆放电时的电池反应相同, 电池和恒温槽一道视为隔离系统。求短路时电池的熵变和恒温槽的熵变及此隔离系统的总熵变。

7. 已知 298K、100kPa 下, 反应 Sn (灰)⟶Sn(白)的 $\Delta_r H_m^{\ominus}$ = a J · mol^{-1}, $\Delta_r S_m^{\ominus}$ = b J · mol^{-1} · K^{-1}, 电池 Sn(灰) | Sn^{2+}(aq) | Sn(白) 在平均电压为 c V 的情况下放电 96500C。

(1) 求此过程的 W'、Q_m、$\Delta_r U_m$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r G_m$ 及电

池的 E 和 $E^{\ominus}$；

(2) 将电池短接放电 96500C，求 W'、Q_m、$\Delta_r U_m$、$\Delta_r H_m$、$\Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r G_m$。

8. 电池 Pb-Hg{x(Pb)=0.0165} | $Pb(NO_3)_2$(aq) | Pb-Hg{x'(Pb) =0.000625}，其中 x 代表 Pb 在汞齐中的物质的量分数。假设上述汞齐可视为理想溶液。

(1) 计算该电池在 25°C 的电动势 E;

(2) 设该电池在 25℃、101325Pa 下可逆放出 2 mol 电子的电量，求电池反应的热效应;

(3) 设 T, p 同上，但使电池在两极短路的情况下放电，求电池反应热效应;

(4) 若使电池在端电压为 $0.8E$ 的条件下放出 1 mol 电子的电量，求电池反应的热效应。

9. 已知 298K 时电池 Ag | AgCl | KCl (b_1= 0.5 mol · kg^{-1}) | KCl (b_2 = 0.05 mol · kg^{-1}) | AgCl | Ag 的电动势为 0.0356V，在 0.5 mol · kg^{-1} 和 0.05 mol · kg^{-1} 的 KCl 溶液中离子平均活度系数分别为 0.649 和 0.812，计算 K^+的迁移数。

10. 已知电池反应 $H_2(g)+HgO(s) \longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)$, $\Delta_r G_m^{\ominus} = (-1.957\times10^5+56.9T)$ J，设 H_2 为理想气体。

(1) 求此反应的 $\Delta_r H_m^{\ominus}(T)$、$\Delta_r S_m^{\ominus}(T)$、$\Delta_r C_p$;

(2) 求 $p(H_2)$=100kPa 时，在 25°C 电池的电动势;

(3) 求 $p(H_2)$=100kPa，电池可逆放电 $1F$ 电量时与环境交换的热;

(4) 求电池在短路情况下每放电 $1F$ 电量时与环境交换的热，此热与 H_2 的压力是否有关。

习题精粹解答

1. (1) 电极反应：(–) $Pb(s) + SO_4^{2-}(aq) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$

$$(+)\ 2H^+(aq)+2e \longrightarrow H_2(g)$$

电池反应：$Pb(s) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow H_2(g) + PbSO_4(s)$

(2) 因 $\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \Delta_f G_m^\ominus(B, 298K)$

$$= \Delta_r G_m^\ominus(PbSO_4, s, 298K) - \Delta_r G_m^\ominus(H_2SO_4, aq, 298K)$$

$$= -68.25\ kJ \cdot mol^{-1}$$

又 $\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -zF\{E_-^\ominus - E_+^\ominus\}$

$$= zF\,E^\ominus\ (SO_4^{2-}/PbSO_4/Pb)$$

所以 $E_-^\ominus = E^\ominus\ (SO_4^{2-}/PbSO_4/Pb) = \Delta_r G_m^\ominus / zF = -0.3536\ V$

(3) 因 $E = E^\ominus - \dfrac{RT}{2F}\ln\dfrac{a(H_2)}{a(H_2SO_4)}$

$$= E^\ominus + \frac{RT}{2F}\ln a(H_2SO_4) = -E_-^\ominus + \frac{3RT}{2F}\ln a_\pm$$

所以 $a_\pm = \exp\left[\dfrac{2F(E+E_-^\ominus)}{3RT}\right]$

$$= \exp\left[\frac{2\times 96500\times(0.1705-0.3536)}{3\times 8.314\times 298}\right] = 0.008613$$

$$b_\pm = (b_+^{\nu_+} b_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \sqrt[3]{4}b = \sqrt[3]{4}\times 0.01 mol\cdot kg^{-1} = 0.01587 mol\cdot kg^{-1}$$

$$\gamma_\pm = a_\pm/(b_\pm/b^\ominus) = 0.5426$$

2. (1) 因 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = \{-1.957\times 10^5 + 56.90\times(T/K)\}\ J\cdot mol^{-1}$

$$= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

比较可知 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$ 为常数，所以 $\Delta_r C_{p,m} = 0$；

$$\Delta_r H_m^\ominus = -1.957\times 10^5 J\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = -56.90\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

(2) 电池: $Pt \mid H_2(g, 0.5p^\ominus) \mid H_2O, OH^- \mid HgO(s) \mid Hg(l)$

(3) 因

$$E^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus(298K)}{2F}$$

$$= \frac{195700 - 56.90 \times 298}{2 \times 96500}\ \mathrm{V} = 0.9261\ \mathrm{V}$$

所以 $$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a(\mathrm{H_2})} = E^{\ominus} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{p(\mathrm{H_2})}{p^{\ominus}}$$

$$= (0.9261 + \frac{8.314 \times 298}{2 \times 96500}\ln 0.5)\ \mathrm{V} = 0.9172\ \mathrm{V}$$

可逆放电 1F 时，因

$$\Delta_r G_m = -zFE = -1 \times 96500 \times 0.9127\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$= -88.51\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m = (-195.7/2)\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = -97.85\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

所以 $$Q_m = T\Delta_r S_m = \Delta_r H_m - \Delta_r G_m = -9.34\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

3. (1) 电极反应：

$(-)\ \mathrm{Zn - 2e^-} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}}\{a(\mathrm{Zn^{2+}}) = 0.01\}$

$(+)\ 2\mathrm{H^+}\{a(\mathrm{H^+}) = 0.02\} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{H_2}(\mathrm{g}, 0.98p^{\ominus})$

电池反应：$\mathrm{Zn} + \mathrm{H^+}\{a(\mathrm{H^+}) = 0.02\} \longrightarrow \mathrm{H_2}(\mathrm{g}, 0.98p^{\ominus}) + \mathrm{Zn^{2+}}\{a(\mathrm{Zn^{2+}}) = 0.01\}$

(2) 因 $$E_{实验} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a(\mathrm{H_2})a(\mathrm{Zn^{2+}})}{a^2(\mathrm{H^+})} + E_{液接}$$

$$= -E^{\ominus}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) - \frac{RT}{2F}\ln\frac{\{p(\mathrm{H_2})/p^{\ominus}\}a(\mathrm{Zn^{2+}})}{a^2(\mathrm{H^+})} + E_{液接}$$

所以

$$E^{\ominus}(\mathrm{Zn^{2+}/Zn}) = -E_{实验} + E_{液接} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{(p(\mathrm{H_2})/p^{\ominus})a(\mathrm{Zn^{2+}})}{a^2(\mathrm{H^+})}$$

$$= -0.766\ \mathrm{V}$$

4. (1) 电极反应：

$(-)\ \mathrm{Zn - 2e^-} \longrightarrow \mathrm{Zn^{2+}}(0.01\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})$

$(+)\ \mathrm{Ag_2SO_4(s)} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Ag} + \mathrm{SO_4^{2-}}(0.01\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})$

电池反应：$\mathrm{Zn} + \mathrm{Ag_2SO_4(s)} \longrightarrow \mathrm{Ag} + \mathrm{ZnSO_4}(0.01\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})$

(2) 因 $I=\frac{1}{2}\sum_{B} b_B z_B^2=\frac{1}{2}\left(2^2 b+2^2 b\right)=4\,b=0.04\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

$$\lg\gamma_{\pm}=-Az_{+}|z_{-}|\sqrt{I}=-0.509\times2\times2\times\sqrt{0.04}=-0.4072$$

所以

$$\gamma_{\pm}=0.392$$

(3) 因 $E=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln a(\text{ZnSO}_4)=E^{\ominus}-\frac{RT}{F}\ln(\gamma_{\pm}\cdot\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}})$，

$(b_{\pm}=b,\ \gamma_{\pm}=0.392)$

$$E^{\ominus}=E^{\ominus}(SO_4^{2-}/Ag_2SO_4/Ag)-E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn)$$

$$=E+\frac{RT}{F}\ln(\gamma_{\pm}\cdot\frac{b_{\pm}}{b^{\ominus}})=1.417\ \text{V}$$

由电池 Ag | Ag^+(aq) ‖ SO_4^{2-}(aq) | $AgSO_4$(s) | Ag 可得

$$E^{\ominus}(SO_4^{2-}/Ag_2SO_4/Ag)-E^{\ominus}(Ag/Ag^+)=-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{2F}=\frac{RT}{2F}\ln K_{sp}$$

所以

$$E^{\ominus}(SO_4^{2-}/Ag_2SO_4/Ag)=E^{\ominus}(Ag/Ag^+)+\frac{RT}{2F}\ln K_{sp}=0.651\ \text{V}$$

$$E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn)=E^{\ominus}(SO_4^{2-}/Ag_2SO_4/Ag)-E^{\ominus}=-0.766\ \text{V}$$

5. 电极反应：(–) $\frac{1}{2}Cu\longrightarrow\frac{1}{2}Cu^{2+}(aq)+e^-$

$$(+)\ AgAc(s)+e^-\longrightarrow Ag+Ac^-(aq)$$

电池反应： $AgAc(s)+\frac{1}{2}Cu\longrightarrow\frac{1}{2}Cu(Ac)_2+Ag$

$z=1$ 时，$\Delta_r G_m=-zFE=-1\times96500\times0.372\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=-35.9\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r S_m=zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p=1\times96500\times2.0\times10^{-4}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$=19.3\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m=\Delta_r G_m+T\Delta_r S_m=(-35.9+298\times19.3\times10^{-3})\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=-30.15\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$E^{\ominus}=E^{\ominus}(Ac^-/AgAc(s)/Ag)-E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu)$$

$$= E + \frac{RT}{2F} \ln a\{Cu(Ac)_2\} = E + \frac{RT}{2F} \ln(\gamma_\pm \cdot \frac{b_\pm}{b^\ominus})^3 \qquad (b_\pm = \sqrt[3]{4}\, b)$$

$$= \{0.372 + \frac{8.314 \times 298 \times 3}{2 \times 96500} \ln(1 \times \sqrt[3]{4} \times 0.1)\}\text{V} = 0.301 \text{ V}$$

所以 $E^\ominus (Ac^-/AgAc(s)/Ag) = E^\ominus + E^\ominus (Cu^{2+}/Cu) = 0.638 \text{ V}$

由电池 $Ag \mid Ag^+ \parallel Ac^- \mid AgAc(s) \mid Ag$ 可知，

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_{sp} = -zF[E^\ominus (Ac^-/AgAc(s)/Ag) - E^\ominus (Cu^{2+}/Cu)]$$

故 $$K_{sp} = \exp[\frac{1 \times 96500 \times (0.638 - 0.799)}{8.314 \times 298}] = 1.89 \times 10^{-3}$$

6. 电池熵变 $\Delta S_{cell} = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_e}{F} \cdot F \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 0.595 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta G_{cell} = -zFE = -Q_e E = -1000 \times 1.14\text{J} = -1.14 \times 10^3 \text{J}$$

$$\Delta H_{cell} = \Delta G_{cell} + T\Delta S_{cell} = -Q_e E + TQ_e\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$$

$$= (-1.14 \times 10^3 + 298 \times 0.595) \text{ J} = -960.69 \text{ J}$$

短路时， $Q_p = \Delta H_{cell} = -960.69 \text{ J}$

$$\Delta S_{槽} = -\frac{Q_p}{T} = \frac{926.69}{298} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.23 \text{ J.K}^{-1}$$

$$\Delta S_{总} = \Delta S_{cell} + \Delta S_{槽} = \Delta S_{cell} - \frac{\Delta H_{cell}}{T}$$

$$= -\frac{\Delta G_{cell}}{T} = \frac{Q_e \cdot E}{T} = 3.83\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

或 $\Delta S_{总} = \Delta S_{cell} + \Delta S_{槽} = (0.595+3.23) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 3.83 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

7. (1) $W' =$ 电量 × 电势差 $= 96500 \times c = 96500c$ J, $z = 1$

放电 96500 C 所对应的反应为： $\frac{1}{2}$Sn(灰)⟶ $\frac{1}{2}$Sn(白)

所以 $$\Delta_r U_m = \Delta_r H_m - \Delta(pV) \approx \Delta_r H_m = \frac{a}{2} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_m = \Delta_r U_m + W' = (\frac{a}{2} + 96500c) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = \frac{b}{2}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = \frac{1}{2}(a-bT)\ \mathrm{J}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus} = (a-bT) = (a-298b)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

$$E = E^{\ominus} = \Delta_r G_m^{\ominus}/(-zF) = (-\frac{a-298b}{2\times 96500})\mathrm{V} = (1.5410^{-3}b - 5.1810^{-6}a)\ \mathrm{V}$$

(2) 短路放电，$I=0$，$W'=0$

放电 96500C 时，反应为 $\frac{1}{2}\mathrm{Sn(灰)} \longrightarrow \frac{1}{2}\mathrm{Sn(白)}$

热量 $Q_{p,\mathrm{m}} = \Delta_r H_m = \frac{a}{2}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$；$\Delta_r S_m = \frac{b}{2}\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

$$\Delta_r G_m = \frac{1}{2}(a-298b)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = (\frac{a}{2} - 149b)\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

8. 电池反应：$\mathrm{Pb\text{-}Hg}\{x(\mathrm{Pb})\} \longrightarrow \mathrm{Pb\text{-}Hg}\{x'(\mathrm{Pb})\}$

(1) $E = -\frac{RT}{2F}\ln\frac{x'(\mathrm{Pb})}{x(\mathrm{Pb})} = \left(\frac{-8.314\times 298}{2\times 96500}\ln\frac{0.000625}{0.0165}\right)\mathrm{V} = 0.042\mathrm{V}$

(2) T=298K, p=101325Pa 下可逆放电 $2F$ 时，对于理想溶液扩散过程有 $\Delta_r H_m = 0$，则，

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m = -T\Delta_r S_m$$

故 $$\Delta_r S_m = -\frac{\Delta_r G_m}{T} = \frac{zFE}{T} = 27.20\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$Q_{\mathrm{r,m}} = T\Delta_r S_m = -\Delta_r G_m = zFE = 8106\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$$

(3) T, p 同上，短路放电时，热效应 $Q_p = \Delta_r H_m = 0$

(4) 使电池在端电压为 $0.8E$ 的条件下放电 $1F$，则

$$Q_m = \Delta_r H_m + W' = 0 + zFE'$$
$$= 3242.2\ \mathrm{J}$$

9. 电池反应：$\mathrm{Cl^-}(b_1) \longrightarrow \mathrm{Cl^-}(b_2)$

因 $$E_j = (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2}$$

$$E = E_c + E_j = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_1} + (t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2}$$

$$= (1 + t_+ - t_-)\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_2} = 2\,t_+\frac{RT}{F}\ln\frac{b_1 \cdot \gamma_{\pm,1}}{b_2 \cdot \gamma_{\pm,2}}$$

所以 $t(K^+) = \dfrac{FE}{2RT\ln\dfrac{b_1 \cdot \gamma_{\pm,1}}{b_2 \cdot \gamma_{\pm,2}}} = \dfrac{96500 \times 0.0536}{2 \times 8.314 \times \ln\dfrac{0.5 \times 0.649}{0.05 \times 0.812}} = 0.502$

10. (1) $\left(\dfrac{\partial \Delta_r G_m^\ominus}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S_m^\ominus$

所以 $\Delta_r S_m^\ominus = -56.90\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r G_m^\ominus(T) + T\Delta_r S_m^\ominus(T) = -1.957 \times 10^5\,\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus$ 与 T 无关，可见$\Delta_r C_p=0$

(2) 当 $p(H_2)$=100kPa 时，电池处于标准状态下，则

$$E^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{zF} = \left(\frac{1.957 \times 10^5 - 56.90 \times 298.15}{2 \times 96500}\right)\text{V} = 0.926\text{V}$$

(3) 当 $p(H_2)$=100kPa 时，$Q_r = T\Delta_r S_m^\ominus$

所以 Q_r=298.15×(−56.90×1/2) J (1 mol 电池反应放电电量为 2F)

= −8.48×10³ J

(4) 短路时 W'=0，所以

$$Q = \Delta_r H_m = (-1.957 \times 10^5 \times 1/2)\text{J} = -9.79 \times 10^4\text{J}$$

因为对理想气体$\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$，$H_2$ 的压力改变时，反应的$\Delta_r H_m$不变，故热与 $p(H_2)$无关，但$\Delta_r S_m$、$\Delta_r G_m$ 却与 $p(H_2)$有关。

第九章　电解与极化

知 识 要 点

1. 分解电压、析出电势

无论是原电池还是电解池，实际的电极过程都是不可逆的。某电解质溶液在两极连续不断地发生分解反应时所必需的最小外加电压，称该电解质的实际分解电压，简称分解电压。理论分解电压是与由电解产物所构成的原电池的电动势相当的外加电压。当外加电压等于分解电压时，两极的电极电势称为正、负离子的析出电势。由于析出电极电势偏离理论计算的平衡电极电势，所以分解电压大于相应原电池的可逆电动势，$E_{分解}=E_{可逆}+\Delta E_{不可逆}+IR$，$\Delta E_{不可逆}$是由电极极化所致，$IR$ 是由电池电阻所产生的电势差。

2. 极化作用、超电势

当有电流通过时，电极电势偏离平衡电极电势的现象称为电极的极化。此时的电极电势称为极化电极电势，其与平衡电极电势的差值称为超电势(或过电势)η。阴、阳两极超电势分别表示为：

$$\eta_{阴}=E_{阴,可逆}-E_{阴,不可逆}，\quad \eta_{阳}=E_{阳,不可逆}-E_{阳,可逆}$$

且

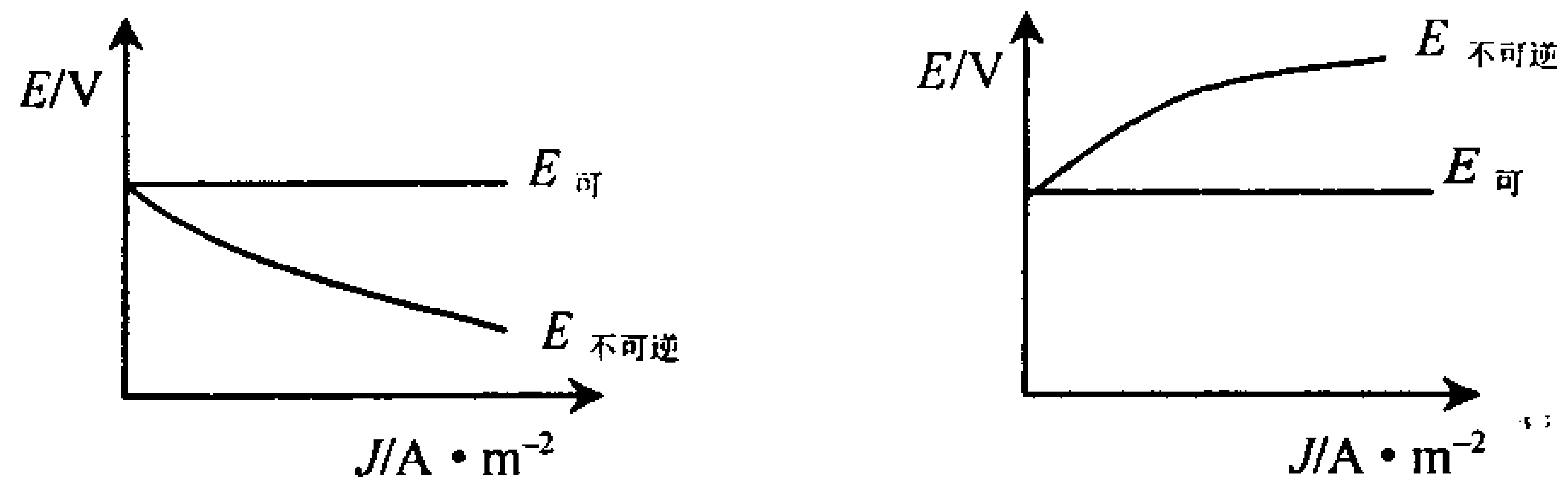
$$\Delta E_{不可逆}=\eta_{阴}+\eta_{阳}$$

3. 极化的分类、极化曲线

极化有多种类型，通常考虑的主要是浓差极化、电化学极化及电阻极化。浓差极化是由于电流通过电极时，电极附近溶液的

浓度与本体溶液（即离电极较远，浓度均匀的溶液）的浓度的差异引起的极化称浓差极化；由于电化学反应本身所引起的极化称为电化学极化；由于电解质溶液存在电阻而引起的极化称为电阻极化。

描述电流密度与电极电势之间关系的曲线称为极化曲线，如图 9-1 所示。



(a) 阴极极化曲线　　(b) 阳极极化曲线

图 9-1　极化曲线

4. 塔菲尔公式

氢超电势与电流密度的关系称为塔菲尔公式

$$\eta = a + b \ln J/[J]$$

式中，a、b 为常数；J 是电流密度。

5. 电解时的电极反应

对于在阳极、阴极均有多种反应可能发生的情况下，电解时，在阳极上总是能够发生氧化的各电极反应中，极化电极电势最低的反应优先进行，因为阳极上发生氧化反应，所以还原电势愈负者，其还原态愈先氧化而析出；在阴极上总是能够发生还原的各电极反应中，极化电极电势最高的反应优先进行，因为阴极上发生还原反应，所以还原电势愈正者，其氧化态愈先还原而析出。两极化电极电势之差即为实际分解电压。因此，如果溶液中含有具有不同析出电势的金属离子，则可控制外加电压的大小，使金属离子分步析出而得到分离。

例题解析

[题 1]　填空题

（1）电解硫酸铜水溶液时，溶液的 pH 值将____。

（2）电池不可逆放电时，电流密度增加，阳极的电极电势变得更____，阴极的电极电势变得更____，两极的电势差____；电池不可逆充电时，电流密度增加，阳极的电极电势变得更____，阴极的电极电势变得更____，两极的电势差____。

（3）在电解池中，随着电流密度的增加，电解池的端电压____，消耗的能量____。

（4）电导池电极上镀铂黑的目的是____。

解　（1）降低　（2）正；负；减小；正；负；增大

（3）增大；增加

（4）加速电极反应的速率，减小电化学极化

[题 2]　选择题

（1）铅蓄电池负极反应的交换电流密度比正极反应的交换电流密度约小两个数量级，表明（　）。

A. 负极反应的可逆性大，易出现极化

B. 负极反应的可逆性小，易出现极化

C. 正极反应的可逆性大，易出现极化

D. 正极反应的可逆性小，易出现极化

（2）用铜电极电解 $CuCl_2$ 的水溶液，在阳极发生的反应是（　）。

A. 析出氯气　　B. 析出氧气

C. 铜电极溶解　　D. 析出金属铜

（3）电解时，当一定的电流通过一含有金属离子的电解质溶液时，在阴极上析出的金属的量正比于（　）。

A. 阴极表面积　　B. 通过的电量

C. 电解质溶液的浓度　　D. 溶液温度

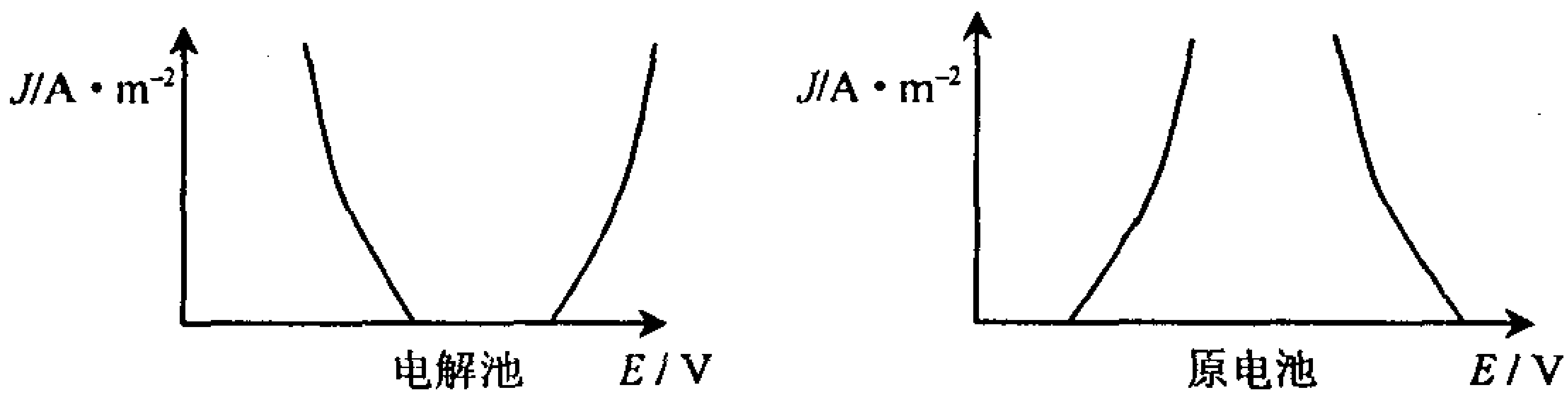
解　（1）D．因电流密度越大，电极越容易极化，不可逆程度越大

（2）C．因阳极发生氧化反应

（3）B．法拉第定律

[题 3] 分别绘出电解池和原电池的极化曲线。

解



[题 4] 室温下用铂做两极电解 1mol • dm^{-3}NaOH 溶液，计算并回答下列问题：

(1) 写出电极反应并指出两极反应的产物是什么?

(2) 电解时的理论分解电压。已知 $E^{\ominus}(H^+/H_2) = 0$，$E^{\ominus}(O_2/OH^-) = 0.401V$。

(3) 电解时实际分解电压大于理论分解电压，为什么?

(4) 相同条件下电解 1mol • dm$^{-3}Na_2SO_4$ 溶液时，实际分解电压与电解 1mol • dm^{-3}NaOH 溶液时是否相同，为什么?

解　(1) 电极反应：

$$\text{阴极}\quad 2H^+(aq) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$$

$$\text{阳极}\quad 2OH^-(aq) \longrightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + H_2O(l) + 2e^-$$

因此，阴极和阳极的产物分别是氢气和氧气。

(2) 理论分解电压是由 H_2 和 O_2 所组成的原电池的电动势，其电池为：

$$Pt \mid H_2(g,100kPa) \mid NaOH(1.0mol \cdot dm^{-3}) \mid O_2(g,100kPa) \mid Pt$$

电池反应：$H_2(g,100kPa)+\frac{1}{2}O_2(g,100kPa) \longrightarrow 2H^+(aq)+2OH^-(aq)$

电池电动势： $E = E_+ - E_- = 0.401\text{V} - \frac{RT}{F}\ln(a_+ \cdot a_-)$

$$= (0.401 - 0.05916\lg 10^{-14})\text{V} = 1.2292\text{V}$$

(3) 由于在浓差极化和电化学极化中，两极产生超电势 η_+和 η_-，因此实际分解电压增高，$\Delta E_{\text{不可逆}} = \eta_+ + \eta_-$，同时，由于溶液、导线和接点的电阻将产生 IR 的电势降，故实际的分解电压大于理论分解电压，即

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} + IR$$

(4) 电解 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}Na_2SO_4$ 溶液时，负极有 H^+和 Na^+离子，$E^\ominus(H^+/H_2)=0$，$E^\ominus(Na^+/Na) = -2.714\text{V}$，故负极是 H^+离子还原为 H_2；在正极 OH^-比 SO_4^{2-}容易氧化，OH^-被氧化成 O_2，所以其分解电压与电解 NaOH 时相同。

[题 5] 在 298K、100kPa 下，某混合液中 $CuSO_4$ 浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，$H_2SO_4$ 浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，用铂电极进行电解，首先铜沉积到铂上。已知 $E^\ominus(Cu^{2+}/Cu) = 0.337\text{V}$，设活度系数均为 1，若只考虑 H_2SO_4 的一级离解，H_2 在 Cu 上的超电势为 0.23V。问当铂电极上有 H_2 气析出时，溶液中剩余的 Cu^{2+}的浓度是多少？

解 电解时两电极上的反应分别为：

阴极 $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

阳极 $H_2O(l) \longrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2(g) + 2e^-$

随着 O_2 在阳极的不断析出，电解液的酸度发生改变，当有 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的 Cu^{2+}被还原成 Cu 时，相应地，溶液中增加了 $2\times0.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}H^+$，考虑 H_2SO_4 只作一级电离处理 $H^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow HSO_4^-$，自由 H^+离子增加 $0.5\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，因此，溶液中几乎不剩 Cu^{2+}，$b(H^+) = (0.5 + 0.01)\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1} = 0.51\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，由于 H_2 的析出为阴极过程，故 H_2 的析出电势为：

$$E(Cu/H^+,H_2) = \frac{RT}{F}\ln a(H^+) - \eta(H_2)$$

$$= (0.02568\ln 0.51 - 0.23)\ \text{V} = -0.2473\text{V}$$

当 H_2 和 Cu 在阴极同时析出时，二者析出电势相等，即

$$E(\text{Cu}/\text{H}^+,\text{H}_2)=E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})=E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

代入有关数据解得 $a(Cu^{2+})=1.765\times10^{-20}$，因活度系数设为 1，所以 $b(Cu^{2+})=1.765\times10^{-20}\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

[题 6]　25℃时，用铂电极电解 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}H_2SO_4$ 水溶液，当电流密度为 $50\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时，$\eta(H_2)=0$，$\eta(O_2)=0.487\text{V}$，求此 H_2SO_4 水溶液的分解电压。

解　与电解池对应的原电池为：

$$\text{Pt}\,|\,\text{H}_2(\text{g},100\text{kPa})\,|\,\text{H}^+(b=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})\,|\,\text{O}_2(\text{g},100\text{kPa})\,|\,\text{Pt}$$

电极反应：(-)　$H_2(g)\longrightarrow 2H^+(aq)+2e^-$

(+)　$\frac{1}{2}O_2(g)+H_2O(l)+2e^-\longrightarrow 2OH^-(aq)$

电池反应：$\frac{1}{2}O_2(g)+H_2(g)+H_2O(l)\longrightarrow 2H^+(aq)+2OH^-(aq)$

$$E_{可逆}=E^{\ominus}-\frac{RT}{2F}\ln\frac{a(\text{H}^+)^2\cdot a(\text{OH}^-)^2}{\frac{p(\text{H}_2)}{p^{\ominus}}\cdot\{\frac{p(\text{O}_2)}{p^{\ominus}}\}^{\frac{1}{2}}\cdot a(\text{H}_2\text{O})}$$

水的解离常数 $K_a=10^{-14}$，所以

$$E_{可逆}=\{(0.401-0)-0.05916\lg10^{-14}\}\text{V}$$
$$=(0.401+0.05916\times14)\text{V}=1.229\text{V}$$

因为　　$\eta(H_2)=0$，$\eta(O_2)=0.487\text{V}$

所以　　$E_{分解}=E_{可逆}+\eta(H_2)+\eta(O_2)$

$$=(1.229+0+0.487)\text{V}=1.716\text{ V}$$

求分解电压一般先求出理论分解电压，即求出由分解产物所构成的原电池的电动势，然后再加上正、负极的超电势。因为 $a(H^+)\cdot a(OH^-)$是水的活度积 K_w，且为一常数，所以电解产生 O_2 和 H_2 的理论分解电压与水溶液的 pH 值无关。

[题 7]　25℃时，电解含 $Ni^{2+}(a=0.1)$ 溶液，在 Ni 电极上氢的超电势为 0.21V，为使 Ni^{2+}以一定速率析出，应施加比平衡电势

高 0.1V 的电势，为防止 H_2 析出，问溶液的 pH 应控制在多少合适？

解 $E(Ni^{2+}/Ni)=E^{\ominus}(Ni^{2+}/Ni)-\frac{RT}{2F}\ln\frac{1}{a(Ni^{2+})}$

$$=\{-0.2500+\frac{0.059}{2}\lg 0.1\}V=-0.2790\ V$$

$$E(H^+/H_2)=E^{\ominus}\ (H^+/H_2)-\frac{RT}{F}\ln\frac{1}{a(H^+)}=\{0+0.059\lg a\ (H^+)\}V$$

当 $E_{析}(Ni^{2+}/Ni)>E_{析}(H^+/H_2)$时，析出 Ni 而不析出 H_2。

$$(-0.279-0.1)V>(0.059\lg a(H^+)-0.21)\ V$$

所以 $$pH>2.86$$

工业上通过控制 pH 值来防止 H_2 的析出就是通过计算 H^+的析出电势和金属离子的析出电势来判断是否析出氢气的。离子共同析出的条件是析出电势相等，由于超电势的存在，阴极的析出电势变得更负。阴极的析出电势等于可逆电极电势减去超电势。

[题 8] 在 298K、$p^{\ominus}$下， 电解含 Zn^{2+}溶液，希望当 Zn^{2+}浓度降至 $1\times10^{-4}\ mol\cdot kg^{-1}$时，仍不会有 $H_2(g)$析出，问溶液的 pH 值应控制为何值？已知 $H_2(g)$在 Zn 电极上的超电势 $\eta(H_2)=0.72V$，且与浓度无关；$E^{\ominus}\ (Zn^{2+}/Zn)=-0.7628V$；设所有活度系数均为 1。

解 欲使 H_2不析出，必须满足 $E_{析}(Zn^{2+}/Zn)\geqslant E_{析}(H^+/H_2)$，由于金属析出时超电势很小，可略去，故

$$E_{析}(Zn^{2+}/Zn)=E^{\ominus}\ (Zn^{2+}/Zn)-\frac{RT}{zF}\ln\frac{1}{a(Zn^{2+})}$$

$$=(-0.7628+\ \frac{0.05916}{2}\lg 10^{-4})V=-0.8811V$$

$$E_{析}(H^+/H_2)=E^{\ominus}\ (H^+/H_2)+\ \frac{RT}{F}\ln a(H^+)-\eta(H_2)$$

$$=(0-0.05916\ pH-0.72)\ V$$

所以 $$-0.8813\geqslant-0.05916\ pH-0.72$$

$$pH \geqslant \frac{0.8813-0.72}{0.05916}=2.73$$

[题 9]　铬电极 $Cr^{2+}\mid Cr$，铁电极 $Fe^{2+}\mid Fe$ 的标准电极电势分别为 $-0.56V$ 和 $-0.4402V$，25℃时，为使 Cr^{2+}和 Fe^{2+}同时析出，两金属离子的浓度各为多少？若电解液中 Cr^{2+}和 Fe^{2+}的浓度分别为 $2.5\ mol\cdot kg^{-1}$ 和 $0.5mol\cdot kg^{-1}$，活度系数均为 1，为使 Cr 和 Fe 等物质的量沉积，求 Fe 的超电势。设 Cr 的超电势可忽略。

解　因 $E^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe) > E^{\ominus}(Cr^{2+}/Cr)$，故 Fe 应先析出；Cr 开始析出时，$Fe^{2+}$的浓度为

$$\{-0.4402+\frac{0.05916}{2}\lg a(Fe^{2+})\}V=-0.56V$$

$$a(Fe^{2+})=9.4\times10^{-5}$$

所以　$$b(Fe^{2+})=9.4\times10^{-5}\ mol\cdot kg^{-1}$$

即在 Fe 和 Cr 都没有超电势同时析出时，Fe^{2+}浓度为 $9.4\times10^{-5}\ mol\cdot kg^{-1}$，$Cr^{2+}$浓度为 $1mol\cdot kg^{-1}$。

$$E_{析}(Cr^{2+}/Cr)=E^{\ominus}\ (Cr^{2+}/Cr)+\frac{RT}{2F}\ln\frac{b(Cr^{2+})}{b^{\ominus}}$$

$$=(-0.56+\frac{0.05916}{2}\lg2.5)V$$

$$E_{析}(Fe^{2+}/Fe)=E^{\ominus}\ (Fe^{2+}/Fe)+\frac{RT}{2F}\ln\frac{b(Fe^{2+})}{b^{\ominus}}-\eta(Fe)$$

$$=-0.4402+\frac{0.05916}{2}\lg0.5-\eta(Fe)$$

当 $E_{析}(Cr^{2+}/Cr)=E_{析}(Fe^{2+}/Fe)$时，解得 $\eta(Fe)=0.1V$

[题 10]　298K 时用铂电极电解 $1\ mol\cdot kg^{-1}H_2SO_4$ 溶液。

(1) 写出电解反应并求理论分解电压；

(2) 若两电极面积均为 $1\ cm^2$，电解液电阻为 100Ω，$H_2(g)$和 $O_2(g)$的超电势 η 与电流密度 J 的关系分别为：

$$\eta\{H_2(g)\}/V=0.472V+0.118\lg(J/A\cdot cm^{-2})$$

$$\eta\{O_2(g)\}/V=1.062V+0.118\lg(J/A\cdot cm^{-2})$$

问电流为 1 mA 时，外加电压为多少？

解 (1) 无论是酸还是碱的水溶液，在外加电压作用下都是水的分解，阴极上析出氢气，阳极上析出氧气。因此电解反应为：

$$H_2O(l) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

由电解产物 $H_2(g)$和 $O_2(g)$所构成的原电池为：

$$Pt \mid H_2(g, 101\ kPa) \mid H_2SO_4(1\ mol \cdot kg^{-1}) \mid O_2(g, 101\ kPa) \mid Pt$$

理论分解电压是此原电池的电动势，即

$$E_{理论} = E^{\ominus}(H^+,H_2O/O_2) - E^{\ominus}(H^+/H_2) = (1.229-0)\ V = 1.229V$$

(2) 电流密度 $J = \frac{I}{A} = \frac{1\times10^{-3}}{1}\ A \cdot cm^{-2} = 0.001\ A \cdot cm^{-2}$

$$E_{外加} = E_{理论} + IR + \eta_{阳} + \eta_{阴}$$

$$= (1.229 + 1\times10^{-3}\times100 + 0.472 + 1.062 + 2\times0.118\lg0.001)V$$

$$= (1.229+0.1+0.826)\ V = 2.155V$$

习 题 精 粹

1. 298K 时，用 Pb(s)电极来电解 H_2SO_4 溶液($0.10\ mol \cdot kg^{-1}$，$\gamma_{\pm} = 0.265$)，若在电解过程中，把 Pb 阴极与另一摩尔甘汞电极相连组成原电池，测得其电动势 E=1.0685V。试求 $H_2(g)$在 Pb 阴极上的超电势(只考虑H_2SO_4的一级电离)。已知 $E(Hg_2Cl_2(s)/Hg) = 0.2801V$。

2. 在 298K、标准压力下，电解含有 $Ag^+\{a(Ag^+)=0.05\}$、$Fe^{2+}\{a(Fe^{2+})=0.01\}$、$Cd^{2+}\{a(Cd^{2+})=0.001\}$、$Ni^{2+}\{a(Ni^{2+})=0.1\}$ 和 $H^+\{a(H^+)=0.001\}$的混合溶液，设 $a(H^+)$不随电解的进行而变化。已知 $H_2(g)$在 Ag、Ni、Fe 和 Cd 上的超电势分别为 0.20、0.24、0.18 和 0.30V。当外加电压从零开始逐渐增加时，计算说明在阴极上析出物质的顺序。

3. 25℃时，电解含 Ni^{2+}和 Cu^{2+}均为 $1mol \cdot kg^{-1}$ 的溶液。设活

度系数均为 1。问：(1) 在阴极上何种离子先析出；(2) 先析出的离子浓度变为多大时，第二种离子同时析出。

4. 在 25℃、101.325kPa 时，以 Pt 为阴极，石墨为阳极，电解含有 $FeCl_2(b=0.01\ mol\cdot kg^{-1}, \gamma_{\pm}=1)$ 和 $CuCl_2(b=0.02 mol\cdot kg^{-1}, \gamma_{\pm}=1)$ 的溶液。若电解过程中不断搅拌溶液，设超电势均可忽略。问：(1) 何种金属先析出；(2) 第二种金属析出时，至少需加多少电压；(3) 第二种金属析出时，第一种金属离子在溶液中的浓度为多少?

5. 锌是一种比较活泼的金属。25℃时，锌在中性水溶液中不会腐蚀，而在酸性或碱性介质中会遭受腐蚀，请通过计算说明原因。已知氢在锌上的超电势为 0.72V，$E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn)=-0.7628V$。

6. 在25℃、标准压力下，将含KBr和KI浓度均为$0.1mol\cdot kg^{-1}$的溶液置于带 Pt 电极的多孔瓷杯内，将此杯再放入一较大的器皿中，器皿内有一 Zn 电极和大量的 $0.1mol\cdot kg^{-1}$ 的 $ZnCl_2$ 溶液。已知 H_2 在 Zn 电极上的超电势为 0.72V，O_2 在 Pt 电极上的超电势为 0.45V。不考虑液界电势，并且忽略 Zn、I_2 和 Br_2 析出时的超电势，设所有活度系数均为 1。试计算：(1) 析出 99%的碘时所需的外加电压；(2) 析出 99%的溴时所需的外加电压；(3) 当开始析出氧时溶液中溴离子的浓度。

习题精粹解答

1. 因为 $E=E(Hg_2Cl_2(s)/Hg)-E(Pb/H_2,H^+)=1.0685V$，故

$$E_{析}(Pb/H_2,H^+)=E(Hg_2Cl_2(s)/Hg)-E$$
$$=(0.2801-1.0685)V=-0.7884V$$

而 $E_{析}(Pb/H_2,H^+)=E^{\ominus}(H^+/H_2)-\eta(H_2)$

$$=E^{\ominus}(H^+/H_2)+\frac{RT}{F}\ln\{\frac{b(H^+)}{b^{\ominus}}\cdot\gamma_{\pm}\}-\eta(H_2)$$

所以 $\eta(H_2)=\{0+0.05916\lg(0.1\times0.265)-(-0.7884)\}V$

$= (-0.09328 + 0.7884)\text{V} = 0.6951\text{V}$

2. 在该溶液中析出 Ag、Ni、Fe、Cd 的平衡电势分别为：

$$E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{RT}{F}\ln a(\text{Ag}^+)$$

$$= (0.7994 + 0.05916\ \lg 0.05)\text{V} = 0.7224\text{V}$$

$$E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) + \frac{RT}{2F}\ln a(\text{Ni}^{2+})$$

$$= (-0.2500 + 0.02958\ \lg 0.1)\text{V} = -0.2796\text{V}$$

$$E(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = E^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) + \frac{RT}{2F}\ln a(\text{Fe}^{2+})$$

$$= (-0.4402 + 0.02958\ \lg 0.01)\text{V} = -0.4994\text{V}$$

$$E(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = E^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) + \frac{RT}{2F}\ln a(\text{Cd}^{2+})$$

$$= (-0.4029 + 0.02958\ \lg 0.001)\text{V} = -0.4916\text{V}$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = \frac{RT}{F}\ln a(\text{H}^+) = -0.1775\ \text{V}$$

因此，当 $a(\text{H}^+) = 0.01$ 时，在 Ag、Ni、Fe 和 Cd 电极上 $\text{H}_2(\text{g})$析出电势分别为：

$E(\text{Ag}/\text{H}^+, \text{H}_2) = E(\text{H}^+/\text{H}_2) - \eta(\text{H}_2) = (-0.1775 - 0.20)\text{V} = -0.3775\ \text{V}$

$E(\text{Ni}/\text{H}^+, \text{H}_2) = E(\text{H}^+/\text{H}_2) - \eta(\text{H}_2) = (-0.1775 - 0.24)\text{V} = -0.4175\ \text{V}$

$E(\text{Fe}/\text{H}^+, \text{H}_2) = E(\text{H}^+/\text{H}_2) - \eta(\text{H}_2) = (-0.1775 - 0.18)\text{V} = -0.3575\ \text{V}$

$E(\text{Cd}/\text{H}^+, \text{H}_2) = E(\text{H}^+/\text{H}_2) - \eta(\text{H}_2) = (-0.1775 - 0.30)\text{V} = -0.4775\ \text{V}$

当外加电压从零开始逐渐增加时，在阴极上的变化顺序为：

Ag 析出$\longrightarrow$Ni 析出$\longrightarrow$Ag 电极上析出 $\text{H}_2(\text{g})$ $\longrightarrow$Ni 电极上析出 $\text{H}_2(\text{g})$ $\longrightarrow$Cd 析出的同时逸出 $\text{H}_2(\text{g})$ $\longrightarrow$ 析出 Fe 的同时逸出 $\text{H}_2(\text{g})$。

3. (1) 由题意，两种离子的活度系数均为 1，故可根据标准还原电极电势大小来判断何者先析出。由 $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3370\ \text{V} > E^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.2500\ \text{V}$ 判断 Cu 先析出。

(2) 因为只有当 $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni})$时，Cu 和 Ni 才同

时析出，所以

$$E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu)+\frac{RT}{2F}\ln a(Cu^{2+})=E^{\ominus}(Ni^{2+}/Ni)+\frac{RT}{2F}\ln a(Ni^{2+})$$

则
$$0.3370+\frac{0.05916}{2}\lg a(Cu^{2+})=-0.2500$$

所以
$$\lg a(Cu^{2+})=(-0.2500-0.3370)\frac{2}{0.05916}=-19.84$$

$$a(Cu^{2+})=6.918\times10^{-19}\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$$

4. (1) $E(Cu^{2+}/Cu)=E^{\ominus}(Cu^{2+}/Cu)+\dfrac{RT}{2F}\ln a(Cu^{2+})=0.2867\ \mathrm{V}$

$$E(Fe^{2+}/Fe)=E^{\ominus}(Fe^{2+}/Fe)+\frac{RT}{2F}\ln a(Fe^{2+})=-0.4994\ \mathrm{V}$$

$E(Cu^{2+}/Cu)>E(Fe^{2+}/Fe)$，所以 Cu 先析出。

(2) 当忽略超电势时，第二种金属析出外加电压至少为：

$$\begin{aligned}E&=E(Cl_2/Cl^-)-E(Fe^{2+}/Fe)\\&=\{1.3595-0.05916\lg0.06-(-0.4994)\}\mathrm{V}\\&=1.930\ \mathrm{V}\end{aligned}$$

(3) 第二种金属析出时，Cu^{2+}的浓度为：

$$-0.4994=0.3370+\frac{0.05916}{2}\lg a(Cu^{2+})$$

$$\lg a(Cu^{2+})=\frac{2(-0.4994-0.3370)}{0.05916}=-28.28$$

所以
$$a(Cu^{2+})=5.248\times10^{-29}$$

又 $\gamma_{\pm}=1$，所以 $b(Cu^{2+})=5.248\times10^{-29}\mathrm{mol\cdot kg^{-1}}$

金属析出时无超电势，故其电极电势等于析出电势。判断离子的析出顺序就是比较析出电势的大小。

5. 金属锌在水溶液中腐蚀的必要条件是：

$$E(Zn^{2+}/Zn)<E_{析}(H^+/H_2)=E(H^+/H_2)+\eta(H_2)$$

25℃时，在中性水溶液中有：

$$\begin{aligned}E(H^+/H_2)&=E^{\ominus}(H^+/H_2)+0.05916\lg a(H^+)\\&=(0+0.05916\lg10^{-7})\mathrm{V}=-0.413\ \mathrm{V}\end{aligned}$$

考虑氢在锌上的超电势为 0.72V，则在中性水溶液中，H_2 的析出电势为$(-0.413-0.72)$V = −1.133V，$E_{析}(H^+/H_2) < E\,(Zn^{2+}/Zn)$，故 H^+不能氧化金属锌，即锌不会遭受腐蚀。

在酸性溶液中，例如，$a(H^+)$=1，则有

$$E\,(H^+/H_2) = (0+0.05916\lg 1)\text{V} = 0$$

$$E\,(Zn^{2+}/Zn) = -1.225\ \text{V}$$

此时，即使考虑氢在锌上的超电势，因 $E_{析}(H^+/H_2) = -0.72\ \text{V} > E\,(Zn^{2+}/Zn)$，故锌也会遭腐蚀。

在碱性溶液中，例如，$a(H^+)=10^{-14}$，则有

$$E\,(H^+/H_2) = (0+0.05916\lg 10^{-14})\text{V} = -0.8282\ \text{V}$$

此时，锌的电极反应和电极电势都发生了变化，即

$$Zn(OH)_4^{2-}+2e^- \longrightarrow Zn+4OH^-, \quad E\,(Zn(OH)_4^{2-}/Zn) = -1.214\ \text{V}$$

或 $$Zn(OH)_2+2e^- \longrightarrow Zn+2OH^-, \quad E\,(Zn(OH)_2/Zn) = -1.245\ \text{V}$$

如此低的还原电势表明锌更易被氧化，即使考虑氢的超电势（此时氢的超电势相对较小），锌也会遭受腐蚀。

6. 在所构成的电解池中，Pt 电极是阳极，Zn 电极是阴极。在阳极上可能析出的物质有 I_2、Br_2 和 O_2，它们的析出电势分别为：

$$E_{析}\,(I_2/I^-) = E^\ominus\,(I_2/I^-) - \frac{RT}{F}\ln a(I^-) \quad \{a(I^-)=\frac{b(I^-)}{b^\ominus}\gamma_\pm\}$$

$$= (0.5355 - 0.05916\lg 0.1)\text{V} = 0.5947\ \text{V}$$

$$E_{析}(Br_2/Br^-) = E^\ominus\,(Br_2/Br^-) - \frac{RT}{F}\ln a(Br^-) \quad \{a(Br^-)=\frac{b(Br^-)}{b^\ominus}\gamma_\pm\}$$

$$= (1.0652 - 0.05916\lg 0.1)\text{V} = 1.124\ \text{V}$$

$$E_{析}\,(O_2/OH^-) = E^\ominus\,(O_2/OH^-) - \frac{RT}{F}\ln a(OH^-) + \eta\,(O_2)$$

$$\{a(OH^-) = \frac{b(OH^-)}{b^\ominus}\gamma_\pm\}$$

$$= (0.401 - 0.05916\lg 10^{-7} + 0.45)\text{V} = 1.265\ \text{V}$$

所以，阳极上首先析出 I_2，然后是 Br_2，最后是 O_2。

在阴极上可能析出的离子有 Zn^{2+}和 H^+，它们的析出电势分别为：

$$E_{析}(Zn^{2+}/Zn) = E^{\ominus}(Zn^{2+}/Zn) + \frac{RT}{2F}\ln a(Zn^{2+})$$

$$= (-0.7628 + \frac{0.05916}{2}\lg 0.1)V = -0.7924\ V$$

$$E_{析}(H^+/H_2) = E^{\ominus}(H^+/H_2) + \frac{RT}{F}\ln a(H^+) - \eta(H_2)$$

$$= (0.05916\ \lg 10^{-7} - 0.72)V = -1.114\ V$$

故在阴极上 Zn 先析出。

(1) 当已析出 99%的 I_2 时，$b(I^-)=0.1\times0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$，所以

$$E_{析}(I_2/I^-) = E^{\ominus}(I_2/I^-) - \frac{RT}{F}\ln a(I^-)$$

$$= (0.5355 - 0.05916\ \lg 0.1\times0.01)V = 0.7130\ V$$

故外加电压为

$$E_{析}(I_2/I^-) - E_{析}(Zn^{2+}/Zn) = \{0.7130 - (-0.7924)\}V = 1.505\ V$$

(2) 当已析出 99%的 Br_2 时，$b(Br^-)=0.1\times0.01\text{mol.kg}^{-1}$，所以

$$E_{析}(Br_2/Br^-) = E^{\ominus}(Br_2/Br^-) - \frac{RT}{F}\ln a(Br^-)$$

$$= (1.0652 - 0.05916\ \lg 0.1\times0.01)V = 1.243\ V$$

故外加电压为

$$E_{析}(Br_2/Br^-) - E_{析}(Zn^{2+}/Zn) = \{1.243 - (-0.7924)\}V = 2.035\ V$$

(3) 当开始析出氧时，有 $E_{析}(Br_2/Br^-) = E_{析}(O_2/OH^-)$

$$E^{\ominus}(Br_2/Br^-) - \frac{RT}{F}\ln a(Br^-) = E_{析}(O_2/OH^-)$$

$$1.0652 - 0.05916\ \lg a(Br^-) = 1.265$$

所以 $a(Br^-) = 4.195\times10^{-4}$

即 $b(Br^-) = 4.195\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

第十章　表面现象

知 识 要 点

1. 表面吉布斯自由能和表面张力

凝聚态界面上所发生的一切物理和化学性质与其相内不同的现象统称为表面现象。表面现象与表面张力有着直接的联系。

在温度、压力和组成恒定时，可逆地使表面积增加 dA，需要对系统做功$\delta W'$，此功将完全转化为表面吉布斯(Gibbs)自由能 G 的增加，即：

$$\sigma = (\frac{\partial G}{\partial A})_{T,p,N}$$

σ称为表面张力，也称比表面吉布斯自由能。对平液面，σ与液面平行；对曲液面，σ与液面相切。

2. 弯曲液面的性质

(1) 弯曲液面下的附加压力

由于表面张力的存在，弯曲液面下将产生附加压力Δp。对于曲率半径为 r_1 和 r_2 的弯曲液面，Δp 可由拉普拉斯(Laplace)公式计算：

$$\Delta p = \sigma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)$$

对于半径为 r 的球面：$\Delta p=2\sigma/r$

对于半径为 r 的液泡：$\Delta p=4\sigma/r$

液体在半径为 r 的毛细管中上升的高度：

$$h=\frac{2\sigma}{r\rho_l g}$$

式中 ρ_1 为液体的密度；g 为重力加速度。当液体能润湿毛细管时，毛细管中的液面呈凹面，h 表示液面上升的高度，如果液体不能润湿毛细管，则液面下降且呈凸面。

(2) 弯曲液面上的蒸气压

曲率半径为 r 的液面上，其蒸气压 p_r 可用开尔文(Kelvin)公式表示：

$$RT\ln\frac{p_r}{p_0}=\frac{2\sigma M}{\rho r}$$

式中，M 为纯液体的摩尔质量；ρ 为密度；R 为气体常数。

对凸液面，r 取正值，$p_r>p_0$；对凹液面，r 取负值，$p_r<p_0$。

固体物质的溶解度与其颗粒半径的关系也具有开尔文公式的形式：

$$RT\ln\frac{c}{c_0}=\frac{2\sigma_s M}{r\rho_s}$$

式中，c_0 为大晶体的溶解度；c 为半径为 r 的晶粒的溶解度；a 为活度，对于稀溶液 $a\approx\dfrac{c}{c^\Theta}$。

开尔文公式的应用：能解释过饱和蒸气、过热液体、过冷液体、过饱和溶液等亚稳定状态存在的原因。

3. 液-固界面现象

(1) 润湿

润湿可分为粘附(或粘湿)、浸湿和铺展三种情况。

液–固粘附时　　$W_a=\Delta G=\sigma_{g-s}+\sigma_{g-l}-\sigma_{l-s}<0$

液体浸湿固体时　　$W_i=-\Delta G=\sigma_{g-s}-\sigma_{l-s}<0$

液体在固体表面铺展时　　$S=-\Delta G=\sigma_{g-s}-\sigma_{g-l}-\sigma_{l-s}<0$

式中，W_a、W_i 和 S 分别称为粘附功、浸湿功和铺展系数。

(2) 接触角

由于 σ_{g-s}、σ_{l-s} 无法直接测定，而润湿现象与接触角(可由实验测定)有关，接触角 θ 与润湿作用的关系可用杨氏(Young)方

程表示：

$$\cos\theta=(\sigma_{s-g}-\sigma_{l-s})/\sigma_{l-g}$$

$\theta=0°$ 时，固体能完全被液体润湿；$\theta<90°$ 时，固体能为液体所润湿；$\theta>90°$ 时，固体不为液体所润湿。

4. 表面吸附现象

(1) 溶液的表面吸附

溶液表面层的浓度与体相溶液组成的差异称为溶液的表面吸附现象。单位面积的表面层中所含溶质的物质的量与本体溶液中同量溶剂所含溶质的物质的量之差值称溶质的表面吸附量或表面超量(Γ)。

定温下溶液的表面吸附量与溶液的活度 a、表面张力σ和温度 T之间的定量关系可用吉布斯吸附公式表示：

$$\Gamma=-\frac{a}{RT}\left(\frac{d\sigma}{da}\right)$$

对于稀溶液，a 可用浓度 c 表示。当溶质使溶液表面张力降低时，$d\sigma/da<0$，$\Gamma>0$，称正吸附；反之 $d\sigma/da>0$，$\Gamma<0$，称负吸附。

$d\sigma/da$ 可由溶液的$\sigma-c$ 关系求得。对于产生正吸附的溶质，当浓度足够大时，表面吸附量达到一极限值 Γ_m (饱和吸附量)。由 Γ_m 可计算出溶质分子的截面积 $A=1/(L\Gamma_m)$，式中 L 为阿伏加德罗(Avogadro)常数。

一些长链的醇、酸等有机物能在水表面上铺展而形成不溶性单分子膜。不溶性表面（单分子）膜存在表面压 $\pi=\sigma_0-\sigma$，且 $\pi A=nRT$。式中，σ_0 为纯水的表面张力；σ 为有机表面膜的表面张力；A 为成膜分子所占面积。

(2) 固体的表面吸附

固体表面因存在过剩的不饱和力场而具有吸附能力。若吸附剂(固体表面)与吸附质(气体)之间依靠范德华力而发生吸附则称为物理吸附；二者之间若形成化学键，则为化学吸附。物理吸附

与化学吸附在吸附选择性、吸附速率、吸附热、吸附温度范围等方面有明显差别。

温度固定不变，吸附量 Γ(单位质量的吸附剂所吸附气体的体积或物质的量)与气体压力的关系称为吸附等温式。

① 弗伦德利希(Freundlich)吸附等温式为：

$$\Gamma = kp^{1/n}$$

式中，k 和 n 为常数；p 为气体的压力。该式为经验式，适用于中压范围。固体在溶液中吸附溶质也近似服从上述规律，其中 p 换成溶质浓度 c 即可。

② 兰格缪尔(Langmuir)吸附等温式为：

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{bp}{1+bp}$$

式中，Γ_m 为饱和吸附量；p 是吸附平衡时气体的压力；b 为吸附系数，与吸附剂、吸附质的本质及温度有关。

低压下，$bp \ll 1$，Γ 与 p 成正比；高压下，$bp \gg 1$，Γ 趋近于 Γ_m；中压下，$\Gamma = kp^n (0<n<1)$，与弗伦德利希等温式一致。

兰格缪尔等温式因基于单分子层吸附的假设而仅适用于单分子层吸附。

③ BET 吸附等温式为：

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)p_0}{V_m C p_0}$$

式中，p_0 为定温下吸附质的饱和蒸气压；V 和 V_m 分别为多层吸附和单层吸附时吸附质的体积；C 是与吸附热有关的常数。BET 公式的适用范围是，p/p_0 在 0.05~0.35 之间的吸附，常用于测定吸附剂的比表面。

④ 乔姆金吸附等温式为：

$$\frac{V}{V_m} = \frac{RT}{\alpha} \ln(A_0 p)$$

式中，α、A_0 是常数；V_m 为饱和吸附量(体积)。该式适用于中等

覆盖度的吸附。

上述吸附等温式中，BET 公式适用于多层的物理吸附；乔姆金公式适用于化学吸附；而兰格缪尔和弗伦德利希公式既适用于物理吸附，也适用于化学吸附。

5. 表面活性剂

(1) 表面活性剂及其结构特点

能显著降低溶液表面张力的物质称为表面活性剂。表面活性剂分子因同时具有亲水基团和疏水基团，能在水溶液表面作定向排列，因此，它可降低溶液的表面张力。表面活性剂在溶液表面的吸附规律类似于兰格缪尔吸附等温式：

$$\Gamma = \Gamma_m kc/(1+kc)$$

由上式求出 Γ_m 后，可计算表面活性剂分子的截面积 A。

(2) 表面活性剂的分类

表面活性剂按其化学结构特点可分为离子型和非离子型两大类，离子型表面活性剂又可分为阳离子型、阴离子型和两性离子型三种类型。

(3) 表面活性剂的 HLB 值与用途

HLB 值即亲水亲油平衡值，表示表面活性剂亲水性的强弱，石蜡和十二烷基硫酸钠的 HLB 值分别规定为 0 和 40，其它表面活性剂的 HLB 值在 0~40 之间，可通过实验或计算来确定。聚乙二醇和多元醇型非离子型表面活性剂的 HLB 计算公式为：

$$\text{HLB} = \frac{\text{亲水基重量}}{\text{亲水基重量} + \text{憎水基重量}} \times \frac{100}{5}$$

表面活性剂可作为乳化剂、润湿剂、洗涤剂、增溶剂、起泡剂等使用。HLB 值是选用表面活性剂的参考依据。

(4) 表面活性剂的临界胶束浓度和增溶作用

表面活性剂在溶液表面达到饱和吸附，在溶液中形成胶束时表面活性剂的最低浓度称为临界胶束浓度(CWC)。原本不溶或微溶于水的物质，在浓度大于 CMC 的离子型表面活性剂水溶液

中，其溶解度显著增加，这种现象称为增溶作用。增溶不是真正的溶解，因为它对溶液的依数性影响甚微。

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 半径为 r 的球形肥皂泡内的附加压力是__________。

(2) 液滴的半径越小，饱和蒸气压越______，液体中的气泡半径越小，气泡内液体的饱和蒸气压越_______。

(3) 憎液固体，其表面不能为液体所润湿，其相应的接触角 θ________90°。

(4) 相同温度下，同一液体，随表面曲率半径不同具有不同的饱和蒸气压，若以 $p_{平}$、$p_{凹}$、$p_{凸}$分别表示平面、凹面和凸面液体上的饱和蒸气压，则三者的关系是__________。

(5) HLB 称为表面活性剂的__________，根据它的数值可以判断其适宜的用途，作为水/油型乳状液的乳化剂的 HLB 值的范围是__________。

(6) 加入表面活性剂，使液体的表面张力__________，表面层表面活性剂的浓度一定__________它在体相的浓度。

(7) 已知 293.15K 时水的表面张力为 $7.275\times10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，该温下当水的表面积增大 $4\times10^{-4}\text{m}^2$ 时,体系的ΔG 为_______J。

(8) 对于反应 $CaCO_3(s)$=$CaO(s)$+CO_2,当温度和 CaO 的颗粒不变，CO_2 的分压随 $CaCO_3$ 粒子直径的减小而__________。

(9) 兰格缪尔吸附等温式为_________，其中 b 为吸附系数，Γ_m 是________，p/V 对_______作图得一条直线，直线的截距是________，斜率是 $1/V_m$。

(10) 润湿液体在毛细管中上升的高度与毛细管内径成_________关系，与液体的表面张力成________关系。

(11) 温度升高时，纯液体的表面张力__________。

解 (1) $\Delta p = 4\sigma/r$ (根据拉普拉斯(Laplace)公式，气泡内外表面所受附加压力各为$2\sigma/r$，合力为$4\sigma/r$。)

(2) 大；越小 (液滴表面是凸面，曲率半径为正值，气泡内液面是凹面，半径为负值。由开尔文(Kelvin)公式判别蒸气压变化。)

(3) 大于

(4) $p_{凸} > p_{平} > p_{凹}$

(5) 亲水亲油平衡值；2~6 (HLB 值越大，表示表面活性剂的亲水性越强，亲水性强的乳化剂(HLB 值为 12~18)，有利于形成 O/W 型乳状液；亲油性强的乳化剂(HLB 值较小)有利于形成 W /O 型乳状液。)

(6) 降低；大于

(7) 2.91×10^{-5} ($\Delta G = \Delta A\sigma$)

(8) 增大 ($CaCO_3$粒子越小，比表面积就越大，表面吉布斯自由能就越高，反应物 $CaCO_3$ 的吉布斯自由能增高，使反应的ΔG减小。)

(9) $V = bV_m p/(1+bp)$；饱和吸附量；p；$1/(V_m b)$ (将吸附等温式改写为 $p/V = 1/(V_m b) + p/V_m$)

(10) 反比例；正比例 (润湿性液体在毛细管中上升的高度为 $h = 2\sigma/\rho gr$，式中，σ 为表面张力；r 为毛细管半径；ρ为液体密度；g 为重力加速度。)

(11) 减小

[题 2] 选择题

(1) 氧气在某固体表面上的吸附，温度在 400K 时进行的速度较慢，在 350K 时更慢，该吸附过程主要是 ( )。

A. 物理吸附　　B. 化学吸附

C. 不能确定　　D. 物理吸附与化学吸附同时发生

(2) 下列说法正确的是 ( )。

A. BET 公式只适用于物理吸附，兰格缪尔公式适用于物理

吸附，也适用于化学吸附

B. BET 公式和兰格缪尔公式一样，都适用于物理吸附和化学吸附

C. BET 公式只适用于化学吸附，兰格缪尔公式只适用于物理吸附

D. BET 公式和兰格缪尔公式一样都只适用于化学吸附

(3) 在一支干净的粗细均匀的 U 形玻璃毛细管中注入一滴纯水，两侧液柱的高度相同，然后用微量注射器从右侧注入少许正丁酸水溶液，两侧液柱的高度将是（ ）。

A. 相同　　B. 左侧高于右侧

C. 右侧高于左侧　　D. 不能确定

(4) 液体 1 能在与之不互溶的液体 2 上铺展开的条件是（ ）。

A. $\sigma_2 > (\sigma_1 + \sigma_{1,2})$　　B. $\sigma_2 < (\sigma_1 + \sigma_{1,2})$

C. $\sigma_1 > (\sigma_{1,2} + \sigma_2)$　　D. $\sigma_1 < (\sigma_2 + \sigma_{1,2})$

(5) 弗伦德利希吸附等温式适用于（ ）。

A. 低压下的单分子层物理吸附

B. 高压下的单分子层化学吸附

C. 中压范围的单分子层物理或化学吸附

D. 任何压力下的物理吸附或化学吸附

(6) 在三通活塞两端涂上肥皂液，关闭右端，在左端吹一大泡，关闭左端，在右端吹一小泡，然后使左右两端相通，将会出现什么现象。（ ）

A. 大泡变小，小泡变大　　B. 小泡变小，大泡变大

C. 两泡大小保持不变　　D. 不能确定

(7) 氯化钠溶入水中产生的结果是（ ）。

A. $(\partial\sigma/\partial c)_T < 0$，正吸附　　B. $(\partial\sigma/\partial c)_T > 0$，负吸附

C. $(\partial\sigma/\partial c)_T = 0$，零吸附　　D. $(\partial\sigma/\partial c)_T < 0$，负吸附

(8) 晶体物质的溶解度和熔点与其颗粒半径的关系是（ ）。

A. 半径越小，溶解度越小，熔点越低

B. 半径越小，溶解度越大，熔点越低

C. 半径越小，溶解度越大，熔点越高

D. 半径越小，溶解度越小，熔点越高

(9) 重量分析中的“陈化”过程，发生（ ）。

A. 晶体粒子变大，晶粒数减小

B. 晶体粒子变小，晶粒数增多

C. 晶体粒子大小和数目均保持不变

D. 大小晶体粒子尺寸趋于相等，晶粒数保持不变

(10) 在一个密闭的容器内，放有大小不等的圆球形小水滴，经放置一段时间后，会出现的现象是（ ）。

A. 小水滴变大，大水滴变小，直至大小水滴半径相等

B. 小水滴变小，直至消失，大水滴变得更大

C. 大、小水滴保持原来的半径不变

D. 水滴大小变化无规律

(11) 表面活性物质对不溶或微溶于水的物质具有增溶作用，增溶后的溶液是（ ）。

A. 热力学上不稳定的多相系统

B. 热力学上稳定的单相系统，溶液的依数性基本不变

C. 热力学上稳定的单相系统，溶液的依数性明显变化

D. 热力学上稳定的多相系统

(12) 液体在固体表面铺展过程中所涉及的界面变化是（ ）。

A. 增加液体表面和液-固界面，减少固体表面

B. 增加固-液界面，减少固体表面

C. 减少液体表面和固体表面，增加固-液界面

D. 固体表面和固-液界面增加，液体表面不变

解 (1) B. 化学吸附需要活化能。吸附速度慢，温度升高，活化分子的数目增多。

(2) A.

(3) B. 丁酸使水的表面张力降低，使弯曲液面的附加压力减

小。

(4) A. 液体 1 在液体 2 上自发铺展时，体系的$\Delta G=(\sigma_{1,2}+\sigma_1)-\sigma_2<0$

(5) C.

(6) B. 气泡的半径越小，附加压力越大。

(7) B. 氯化钠属表面惰性物质，所以水的表面张力增大。

(8) B. 晶体的半径越小，比表面及表面自由能越高，所以，越易溶解和熔化。

(9) A. 小晶体粒子的溶解度大于大晶体粒子的溶解度。

(10) B. 小水滴的饱和蒸气压大于大水滴的饱和蒸气压。

(11) B. 由于表面活性剂形成了胶束，对溶剂依数性影响不大。

(12) A.

[题 3] 何谓过饱和蒸气，何谓过热液体，解释它们存在的原因；说明人工降雨的原理。

答 当某物质蒸气的压力大于同温下该物质的饱和蒸气压时，仍未凝结的蒸气称为过饱和蒸气。当某液体的温度高于相同压力下的沸点时，仍未沸腾的液体称为过热液体。

蒸气凝结时产生的液滴往往很小，根据开尔文公式，微小液滴的饱和蒸气压远大于平面液面的饱和蒸气压。当没有液滴或液滴很小时，即使蒸气的压力已大于平面液面的饱和蒸气压，但仍小于微小液滴的饱和蒸气压，故蒸气不会在小液滴上凝结，相反小液滴还会气化。人工降雨是将粉末干冰或 AgI 小晶粒喷撒在水蒸气过饱和的空气中，固体表面吸附蒸气分子形成水膜，由于水膜表面曲率半径较大，使其对应的饱和蒸气压小于相同温度下水蒸气的分压，所以空气中的水蒸气能在固体颗粒表面凝结形成雨滴。

液体中的气泡呈凹液面，由开尔文公式可知，气泡中的液体饱和蒸气压比平面液体的小，且气泡越小，蒸气压越低。即使

温度高于沸点，小气泡中的蒸气压仍不够高，不能发生沸腾，从而产生了过热液体。

[题 4] 将放有油和水的容器用力振荡使之完全混合后静置，会有什么现象发生？为什么？

答 混合了的油和水静置时会自动分层。用力振荡油和水，环境对体系做表面功，使油和水相互分散，油-水界面增大，且油和水的界面张力较大，使体系的吉布斯自由能显著增加，处于不稳定状态。静置时，油、水分层是减小油-水界面积，体系吉布斯自由能降低的过程，所以能自动发生。

[题 5] 表面浓度、表面吸附量和表面超量三者的概念有什么区别。

答 表面浓度是溶液表面层单位面积所含溶质的物质的量。表面吸附量是单位面积的表面层中所含溶质的物质的量与溶液本体中同量溶剂所含溶质的物质的量之差。所以表面吸附量与表面浓度不同，而与表面超量是同一概念。

[题 6] 为什么定温定压下固体表面的吸附过程是自发的放热过程？

答 一定面积的固体表面吸附吸附质后，$\Delta G = A\Delta\sigma$，吸附使σ下降，$\Delta\sigma<0$，$\Delta G<0$，故吸附是自发过程。另一方面，吸附质分子在被吸附前运动范围大，混乱度大，吸附后混乱度减小，即$\Delta S<0$，根据热力学第二定律，自发过程$\Delta S>\sum \delta Q_i/T_i$，定温条件下$\Delta S>Q/T$， 所以$Q<0$，即放热过程。

[题 7] 亲水的固体表面，经表面活性剂处理后，为什么具有憎水性。

答 用表面活性剂处理亲水性固体表面时，表面活性剂分子的亲水基与亲水的固体表面接触，憎水基部分朝外，在固体表面形成定向排列，亲水的固体表面被覆盖，变为由表面活性剂分子的憎水基部分组成的表面。

[题 8] 试证明固体溶解度 a 与其颗粒半径 r 的关系具有开

尔文公式的形式：

$$\ln(a_r/a)=2\sigma M/(RT\rho r)$$

证 在定温定压下，大晶体固体与溶液中的溶质呈平衡，根据平衡条件，有

$$\mu(\mathrm{s},T,p)=\mu(\mathrm{l},T,p)+RT\ln a$$

半径为 r 的微小晶粒溶解达到平衡后，浓度为 a_r，则

$$\mu(\mathrm{s},T,p_r)=\mu(\mathrm{l},T,p)+RT\ln a_r$$

由(1)、(2)式得：$\mu(\mathrm{s},T,p_r)-\mu(\mathrm{s},T,p)=RT\ln(a_r/a)$

而 $\mu(\mathrm{s},T,p_r)-\mu(\mathrm{s},T,p)$

$$=\int_p^{p_r}V_\mathrm{m}(\mathrm{s})\mathrm{d}p=\int_p^{p_r}\frac{M}{\rho}\mathrm{d}p=\frac{M}{\rho}(p_r-p)=\frac{2\sigma}{r}\cdot\frac{M}{\rho}$$

故

$$\ln\frac{a_r}{a}=\frac{2\sigma\cdot M}{RT\rho\cdot r}$$

[题 9] 设 A，B 两种气体在同一固体表面上吸附，且占一个吸附中心，根据兰格缪尔单分子层吸附理论，导出覆盖度 θ_A 及 θ_B 与平衡压力 p_A 和 p_B 的关系式。

解 A 的吸附速率 $r_\mathrm{a}=k_{-1}p_\mathrm{A}(1-\theta_\mathrm{A}-\theta_\mathrm{B})$

A 的解吸速率 $r_\mathrm{d}=k_{-1}\theta_\mathrm{A}$

平衡时 $r_\mathrm{a}=r_\mathrm{d}$

即， $k_1p_\mathrm{A}(1-\theta_\mathrm{A}-\theta_\mathrm{B})=k_{-1}\theta_\mathrm{A}$

$$\frac{k_1p_\mathrm{A}}{k_{-1}}=\frac{\theta_\mathrm{A}}{1-\theta_\mathrm{A}-\theta_\mathrm{B}}$$

令

$$\frac{k_1}{k_{-1}}=\alpha$$

则 $\alpha p_\mathrm{A}=\theta_\mathrm{A}/(1-\theta_\mathrm{A}-\theta_\mathrm{B})$ (1)

同理可得 $\alpha' p_\mathrm{B}=\theta_\mathrm{B}/(1-\theta_\mathrm{A}-\theta_\mathrm{B})$ (2)

联立(1)、(2)式即得

$$\theta_\mathrm{A}=\alpha p_\mathrm{A}/(1+\alpha p_\mathrm{A}+\alpha' p_\mathrm{B}),$$

$$\theta_\mathrm{B}=\alpha' p_\mathrm{B}/(1+\alpha p_\mathrm{A}+\alpha' p_\mathrm{B})$$

[题 10]　在 293K 时，把半径为 1mm 的水滴分散成半径为 1 μm 的小水滴，其表面吉布斯自由能增加了多少？环境至少需做多少功？已知 293K 时，水的表面张力为 $7.288 \times 10^{-2}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

解　设分散成为 1 μm 的水滴数为 n，则

$$\frac{4}{3}\pi \times 1^3 = \frac{4}{3}\pi \times (1.000 \times 10^{-3})^3 \times n$$

$$n = 10^9$$

系统吉布斯自由能的增加：

$$\Delta G = [4\pi \cdot (1.000 \times 10^{-6})^2 \cdot 10^9 - 4\pi (1.000 \times 10^{-3})^2] \times 7.288 \times 10^{-2}\ \text{J}$$
$$= 9.1510^{-4}\ \text{J}$$

将较大的液滴分散为小液滴，环境对系统所做的功至少为：

$$W = \Delta G = 9.15 \times 10^{-4}\text{J}$$

环境对系统所做的功即表面功，用于增加系统的表面积。定温定压下，环境对系统所做的可逆表面功最小，等于系统吉布斯自由能的增加，不可逆表面功则大于表面吉布斯自由能的增加。

[题 11]　在玻璃杯底部放入一滴水，并加入苯，测得水与玻璃之间的接触角的余弦值 $\cos\theta=0.76$。在另一烧杯中盛入足量水和苯，将半径为 $1.00 \times 10^{-4}\text{m}$ 的玻璃毛细管插入杯中，如图 10-1 所示。问毛细管内的苯-水界面是上升还是下降?上升或下降的高度为多少?已知苯的密度为 $8.8 \times \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$，苯-水界面张力为 $1.56 \times 10^{-3}\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$。

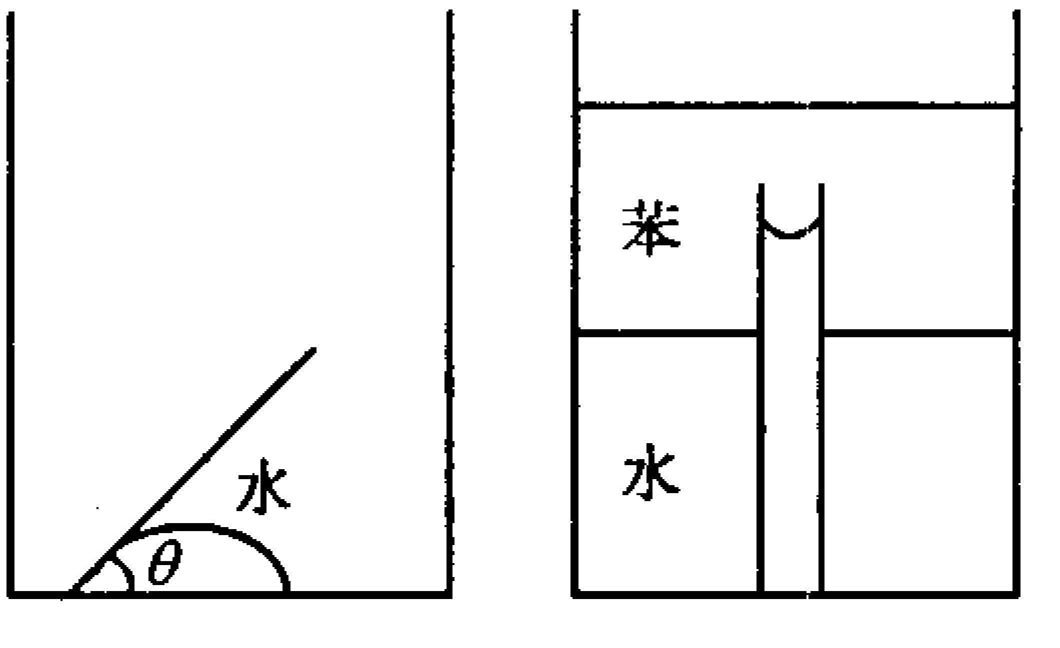


图 10-1

解　因为 $\cos\theta=0.76$，$\theta=40.5° < 90°$，所以在苯中水能润湿玻璃管，在玻璃毛细管中苯-水界面为凹面，毛细管半径为 r，则凹面的附加压力为：$\Delta p = 2\sigma\cos\theta/r$

σ 是苯-水界面张力。附加压力方向向上指向苯相，界面会上升。在毛细管内使苯-水界面上升的力为：

$$\pi r^2 \Delta p = 2\pi r\sigma\cos\theta$$

界面上升的高度为 h，则毛细管内上升液柱的静压力为 $\Delta\rho gh\pi r^2$，其 $\Delta\rho$ 是苯与水的密度差，g 为重力加速度，于是

$$\Delta\rho gh\pi r^2 = 2\pi r\sigma\cos\theta$$

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{\Delta\rho gr} = \frac{2\times 5.16\times 10^{-3}\times 0.76}{(1-0.8)\times 10^3\times 9.81\times 10^{-4}}\,\text{m} = 4\times 10^{-2}\,\text{m}$$

[题 12]　已知 298K 时，大颗粒的二硝基苯在水中的溶解度为 $1.00\times 10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，固-液界面张力为 $2.57\times 10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，计算直径为 1.00×10^{-8} m 的二硝基苯颗粒的溶解度。

解　固体颗粒的溶解度与颗粒半径的关系具有开尔文公式的形式：

$$RT\ln\frac{a_r}{a} = \frac{2\sigma\cdot M}{\rho\cdot r}$$

二硝基苯的摩尔质量为 168.14，将有关数据代入上式得：

$$\ln\frac{a_r}{a} = \frac{0.16814\times 2\times 2.57\times 10^{-2}}{8.314\times 298\times 1.589\times 10^3}\cdot\frac{1}{0.5\times 10^{-8}} = 0.439$$

则小晶体二硝基苯的溶解度为：

$$a_r = 1.55\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

[题13]　已知水的表面张力 $\sigma/\text{N}\cdot\text{m}^{-1} = 0.1139 - 1.4\times 10^{-4}\,T/\text{K}$，式中 T 为绝对温度。试求：(1) 在恒温 283K 及恒压 $p^\ominus$ 下，可逆地使水的表面积增加 $1\times 10^{-4}\ \text{m}^2$ 时所必须做的功为多少？(2) 计算过程中系统的 ΔU、ΔH、ΔS、ΔG 及所吸收的热。

解　(1) $\sigma = (0.1139 - 1.4\times 10^{-4}\,T)\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$

$= (0.1139 - 1.4\times 10^{-4}\ \cdot 283)\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$

$= 7.428\times 10^{-2}\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$

可逆地使表面积增加 10^{-4}m^2，环境做功：

$$7.428\times 10^{-2}\times 10^{-4}\ \text{J} = 7.428\times 10^{-6}\text{J}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{p,A}$$

$$\Delta S = -\int_{A_1}^{A_2}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{p,A}\mathrm{d}A$$

$$= \int_{A_1}^{A_2}(1.4\times10^{-4})\mathrm{d}A = 1.4\times10^{-4}\times10^{-4}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$= 1.4\times10^{-8}\,\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta G = \sigma\Delta A = 7.428\times10^{-2}\times10^{-4}\,\mathrm{J} = 7.428\times10^{-6}\,\mathrm{J}$$

$$Q = T\Delta S = 283\times1.4\times10^{-8}\,\mathrm{J} = 3.962\times10^{-6}\,\mathrm{J}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = 1.139\times10^{-5}\,\mathrm{J}$$

$$\Delta U = Q + W = 1.139\times10^{-5}\,\mathrm{J}$$

[题 14] 苯的正常沸点为 354.45K，气化热$\Delta_{vap}H_m$= 33.9 kJ · mol^{-1}，293.15K 时，苯的表面张力σ =28.9 × 10^{-3}N · m^{-1}，密度 ρ=879kg · m^{-2}。计算 293.15K 时，半径 r=10^{-6}m 的苯雾滴的饱和蒸气压及苯中半径 r=10^{-6}m 的气泡内苯的饱和蒸气压。

解 293.15K 时苯平面液体上的饱和蒸气压 p 根据 Clapeyron-Clausius 方程求得，将气化热视为常数，则有

$$\ln\frac{p}{101325} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{293.15}-\frac{1}{354.45}\right)$$

将$\Delta_{vap}H_m$=33900J · mol^{-1}，R=8.314J · mol^{-1} · K^{-1} 代入上式，解得：

$$p = 9151\mathrm{Pa}$$

293.15K 时，半径 r=10^{-6}m 的雾滴表面的蒸气压 p_r 由开尔文公式求得：

$$\ln\frac{p_r}{9151} = \frac{2.2819\times10^{-3}\times78\times10^{-3}}{8.314\times293.2\times879}\times\frac{1}{10^{-6}}$$

$$p_r = 9178\mathrm{Pa}$$

将 r =10^{-6} m 代入开尔文公式可求得苯气泡内的饱和蒸气压 p_r

$$\ln\frac{p_r}{p} = \frac{2\sigma M}{RT\rho}\cdot\frac{1}{r} = -3.292\times10^{-3}$$

$$\frac{p_r}{p} = 0.9967$$

$$p_r = 0.9967 \times 9151\ \text{Pa} = 9121\ \text{Pa}$$

[题 15] 373.15K 时水的表面张力σ =58.9×10⁻²N·m⁻¹，气化热$\Delta_{vap}H_m$ = 40656J · mol⁻¹，正常沸点时，水中仅含有直径为 10^{-6}m 的空气泡，问使该水沸腾的温度是多少度？

解　气泡内水的蒸气压应至少达到外压 p=101325Pa 与气泡所受附加压力$\Delta p=2\sigma/r$ 之和时水才能开始沸腾，所以

$$p + \Delta p = \left(101325 + \frac{2\times5.89\times10^{-2}}{5\times10^{-7}}\right)\text{Pa} = 336925\text{Pa}$$

根据 Clapeyron-Clausius 方程，有

$$\ln\frac{336925}{101325} = \frac{40656}{8.314}\left(\frac{1}{373.15} - \frac{1}{T'}\right)$$

$$\frac{1}{T'} - \frac{1}{373.15} = -2.457\times10^{-4}$$

$$T' = 410.8\ \text{K}$$

[题 16] 在 292.15K 时，丁酸水溶液的表面张力与浓度的关系如下：

$$\sigma=\sigma_0-A\ln(1+Bc)$$

式中，σ_0为纯水的表面张力；c 为丁酸的浓度；A、B 均为常数。

已知 A=13.1×10⁻³N·m⁻¹，B=19.62dm³·mol⁻¹。(1)求此溶液的表面吸附量与浓度的关系式；(2)计算丁酸浓度为 0.200 mol·dm⁻³ 的吸附量；(3)丁酸溶液表面的饱和吸附量；(4)若饱和吸附时，表面形成丁酸单分子层，计算每个丁酸分子的截面积。

解　(1) $\sigma=\sigma_0-A\ln(1+Bc)$，定温下等式两边对 c 求导数

$$\left(\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}\right) = -A\left[\frac{\mathrm{d}\ln(1+Bc)}{\mathrm{d}c}\right] = -\frac{AB}{1+Bc}$$

代入吉布斯等温式得：$\Gamma = ABc/RT(1+Bc)$

(2) 当 c=0.200mol·dm⁻³时，有

$$\Gamma= \frac{13.1\times10^{-3}\times19.62\times0.200}{8.314\times292.15\times(1+19.62\times0.200)}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

$$=4.30\times10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

(3) 当浓度 c 足够大时，吸附达到饱和，$Bc\gg1$，

$$\Gamma_\text{m}=\frac{A}{RT}=\frac{13.1\times10^{-3}}{8.314\times292.15}\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}=5.39\times10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

(4) 丁酸分子的截面积

$$S=\frac{1}{\Gamma_\text{m}\cdot L}=\frac{1}{6.022\times10^{23}\times5.396\times10^{-6}}\,\text{m}^2=30.8\times10^{-20}\,\text{m}^2$$

[题 17] 酸 $CH_3(CH_2)_{13}COOH$ 于 298K 时在水面形成理想单分子层。计算在 10^{-2}m^2 的成膜面积上使表面压达到 $1\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 时所需酸的质量？

解 根据表面膜的二维理想气体状态方程 $\Pi A=nRT$(Π为表面压)，有：

$$n=\frac{\Pi A}{RT}=\frac{1\times10^{-2}}{8.314\times298}\,\text{mol}=4.036\times10^{-6}\,\text{mol}$$

$CH_3(CH_2)_{13}COOH$ 的摩尔质量为 $242\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，所以

$$W=242\times4.036\times10^{-6}\text{kg}=9.768\times10^{-4}\text{kg}$$

[题 18] CO 在 90 K 时被云母吸附的实验数据如下：

$p/\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	0.7546	1.4	6.0	7.266	10.55	14.12
$V\times10^{-8}/\text{m}^3$	1.05	1.30	1.63	1.68	1.78	1.83

(1) 根据兰格缪尔吸附等温式求 Γ_m 和 b 值；

(2) 计算被饱和吸附的总分子数；

(3) 假定云母的总表面积为 $6.24\times10^{-1}\text{m}^2$，计算达到饱和吸附时，吸附剂表面上吸附分子的密度是多少？每个分子占有多少面积？

解 (1) 兰格缪尔吸附等温式可写成

$$p/\Gamma=(1/\Gamma_\text{m})p+1/\Gamma_\text{m}b$$

根据题给数据求得 p/Γ (即 p/V)的值如下：

$\frac{p}{\Gamma}\times10\text{N}\cdot\text{m}^{-5}$	7.187	10.77	37.05	43.25	59.27	77.16

作 $\frac{p}{\Gamma}$-p 图得一条直线，如图 10-2 所示。直线的斜率为

$$1/\Gamma_m=5.22\times10^{-6}\text{m}^{-3},\quad \Gamma_m=1.92\times10^{-7}\text{m}^3$$

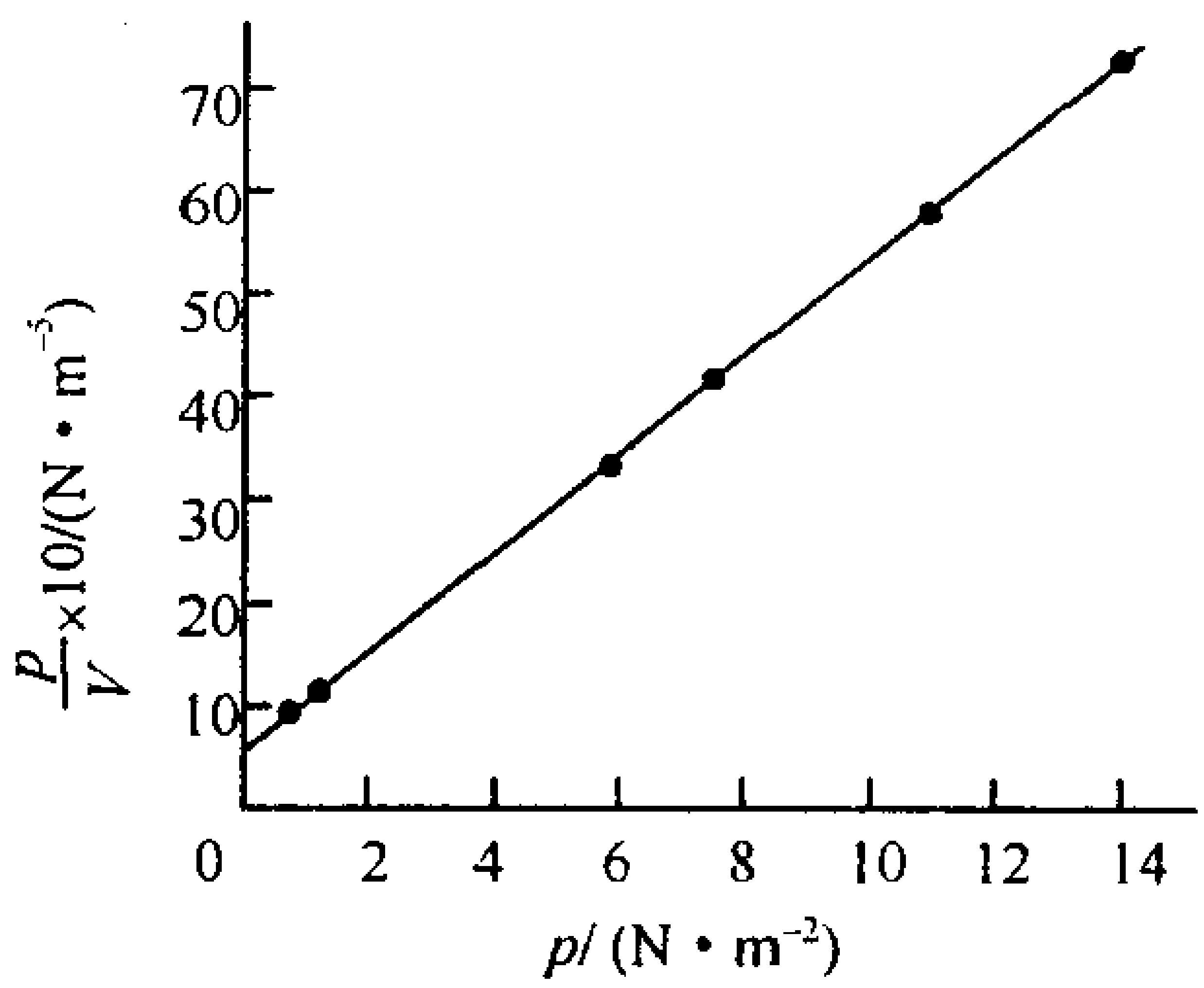


图 10-2

(2) 饱和吸附时，吸附的分子总数

N= [$(1.92\times10^{-7}\times6.022\times10^{23})/(22.4\times10^{-3})$]个

=5.16×10^{18} 个

(3) 被吸附分子的密度：

d=[$(5.16\times10^{18})/(6.24\times10^{-3})$]个/m^2=$8.27\times10^{20}$ 个/m^{-2}

每个分子占有的表面积：

$$A=1/d=[1/(8.27\times10^{20})]\text{m}^2=1.21\times10^{-21}\text{m}^2$$

[题 19] 实验表明，在液氮温度下，N_2 在 $ZrSiO_4$ 上的吸附符合 BET 吸附等温公式，取 1.752×10^{-2}kg $ZrSiO_4$ 进行吸附 N_2 的试验，数据如下表所示(吸附 N_2 量已换算成标准状况的体积)，实验温度下，N_2 的饱和蒸气压为 101.3 kPa。

$p\times10^{-3}$/N·m^{-2}	1.39	2.77	10.13	14.93	21.01	25.37	34.13	52.16	62.82
$V\times10^6$/m^3	8.16	8.96	11.04	12.16	13.09	13.73	15.10	18.02	20.32

(1) 试计算形成单分子层所需 N_2(g)的体积；

(2) 已知每个 N_2 分子的截面积为 1.62×10^{-19}m^2，求样品的比表面。

解 (1) 将 BET 吸附等温公式写成下列形式：

$$\frac{p}{V(p_0-p)}=\frac{C-1}{V_mC}\cdot\frac{p}{p_0}+\frac{1}{V_mC}$$

根据题中所给数据，计算出 p/p_0 和 $p/V(p_0-p)$的值，列表如下：

$\frac{p}{p_0}\times10^2$	1.372	2.734	9.998	14.73	20.74	25.04	33.68	51.48	62.00
$\frac{p}{V}(p_0-p)$ $\times10^{-3}/\text{m}^{-3}$	1.704	3.137	10.06	14.21	19.98	24.33	32.64	58.89	80.29

作 $\frac{p}{V(p_0-p)}-\frac{p}{p_0}$ 图，得一条直线，如图 10-3 所示，直线的斜率和截距分别为：

斜率$=\frac{C-1}{V_mC}=9.43\times10^4\text{m}^{-3}$

截距$=\frac{1}{V_mC}=5.36\times10^2$

解得 $V_m=1.05\times10^{-5}\text{m}^3$

即试样表面形成单分子层吸附所需 N_2(g)的体积为 $1.05\times10^{-5}\text{m}^3$。

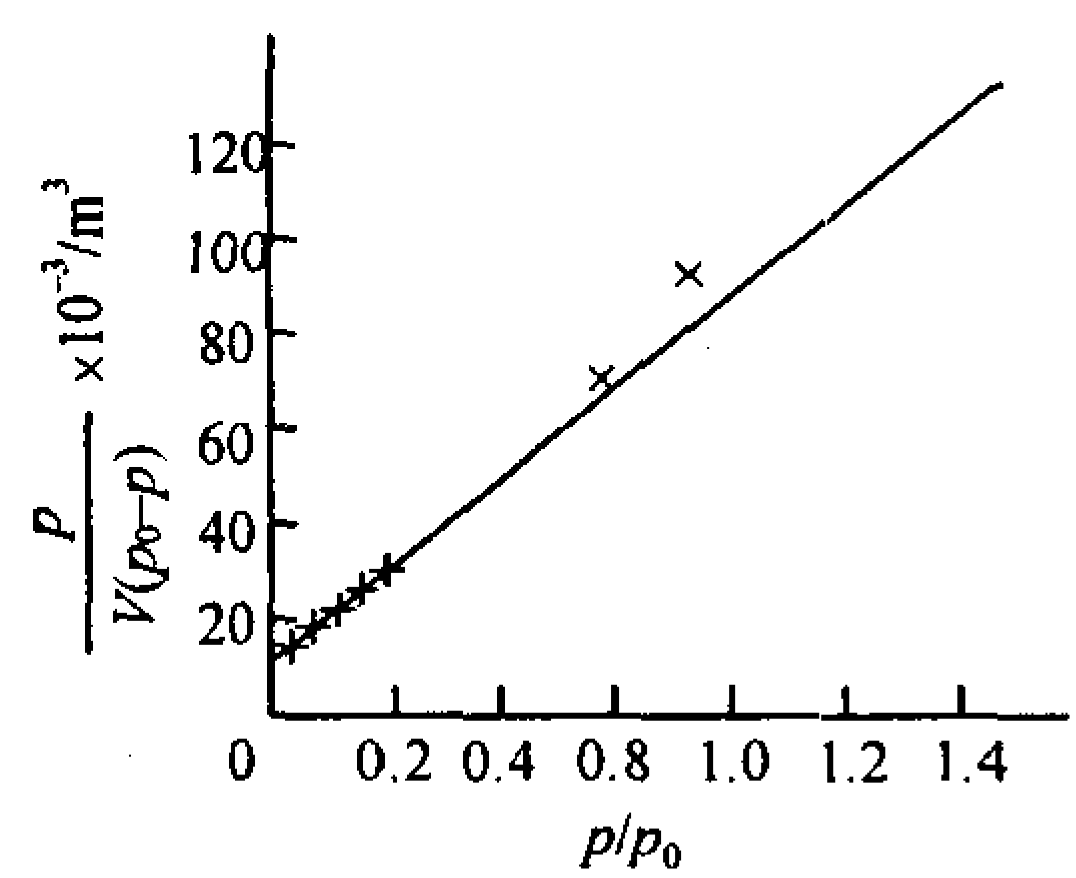


图 10-3

(2) 样品的比表面：

$$S_0=\frac{A}{M}=\frac{1.62\times10^{-19}\times1.05\times10^{-5}\times6.02\times10^{23}}{0.0224\times1.752\times10^{-2}}\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}=2609\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$$

[题 20] 研究某活性炭对 N_2 吸附时，若使活性炭上吸附 $8.95\times10^{-7}\text{m}^3$ 的 N_2 气(已换算成标准状况的体积)，则测得平衡压力和温度 T 的关系数据如下表所示：

T/K	194	225	273
$p\times10^{-5}/\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	4.66	11.69	35.5

计算在上述条件下，N_2 在活性炭上的吸附热。

解　N_2 的临界温度为 126K，在上述实验条件下，可将 N_2 气近似为理想气体，吸附量一定时由 Clapeyron-Clausuis 方程式，有：

$$\left(\frac{\partial \ln p/[p]}{\partial T}\right)_T = \frac{Q_m}{RT_2}$$

积分上式得：　　　　$\ln(p/[p]) = Q_m/RT+C$

式中，$[p]$表示压力单位。

由题中所给数据，计算出 $\ln(p/[p])$与 $\frac{1}{T}$/K 的值如下：

$\ln(p/[p])$	13.05	13.96	15.08
$\frac{1}{T}\times10^3/\text{K}^{-1}$	5.155	4.444	3.663

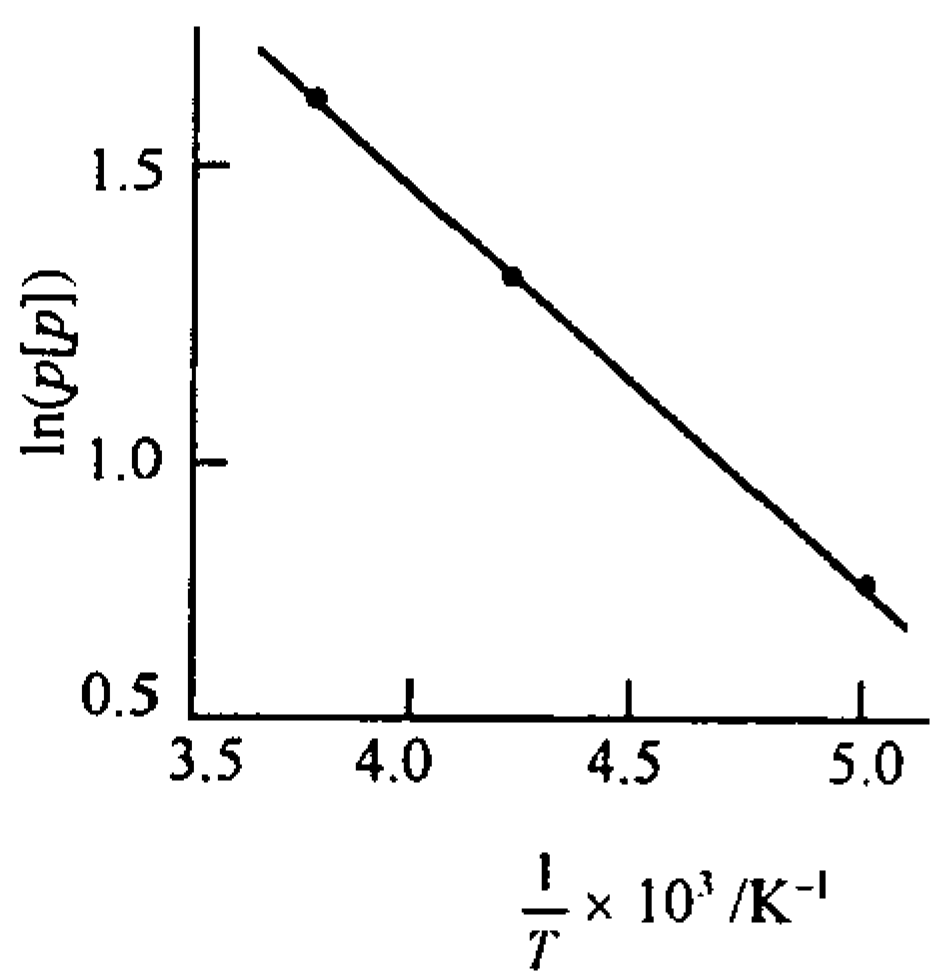


图 10-4

以 $\ln(p/[p])$对 $\frac{1}{T}$/K 作图，得一条直线，如图 10-4 所示，直线的斜率为

$$Q_m/R = -14.09\times10^3\text{K}^{-1}$$

所以

$$Q_m = -1.409\times103\times8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -1.172\times10^4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$8.95\times10^{-7}\text{m}^3$ 的 N_2 在活性炭上的吸附热为

$$Q = [(8.95\times10^{-7}/22.4\times10^{-2})\times(-1.172\times10^4)]\text{J}=0.469\text{J}$$

习题精粹

1. 在装有部分液体的毛细管中，如图 10-5 所示，加热毛细管的右端，润湿液体向毛细管的哪一端移动，不润湿液体又向哪一端移动？并说明理由。



(a)　　　　(b)

图 10-5

2. 请导出一种液体在另一种不互溶的液体表面铺展的数学表达式。20℃时，水的表面张力为 $7.28\times10^{-2}N\cdot m^{-1}$，汞的表面张力为 $4.83\times10^{-1}N\cdot m^{-1}$，汞和水的界面张力为 $3.75\times10^{-1}N\cdot m^{-1}$，请判断水能否在汞的表面上铺展?

3. 某肥皂水溶液的表面张力为 $0.01N\cdot m^{-1}$，若用此肥皂水溶液吹成半径分别为 $5\times10^{-3}m$ 和 $2.5\times10^{-2}m$ 的肥皂泡，试计算每个肥皂泡内外的压力差。

4. 273K 时用木炭吸附 CO 气体，当 CO 平衡分压分别为 24.0kPa 和 41.2kPa 时，对应的平衡吸附量分别为 $5.567\times10^{-3}dm^3\cdot kg^{-1}$ 和 $8.668\times10^{-3}dm^3\cdot kg^{-1}$，设该吸附服从兰格缪尔吸附等温式，试计算当固体表面覆盖度达 0.9 时，CO 的平衡分压是多少?

5. 在 273.15K 时，用活性炭吸附 $CHCl_3$，其饱和吸附量为 $9.38\ dm^3\cdot kg^{-1}$，若 $CHCl_3$ 的分压为 13.375kPa，其平衡吸附量为 $82.5\ dm^3\cdot kg^{-1}$。求：(1) 兰格缪尔吸附等温式中的 b 值；(2) $CHCl_3$ 的分压为 6.6672kPa 时，平衡吸附量为多少?

6. 已知 300K 和 373K 时水的饱和蒸气压分别为 3.529kPa 和 101.325kPa；密度分别为 $0.997\times10^3kg\cdot m^3$ 和 $0.958\times10^3kg\cdot m^3$；表面张力分别为 $7.18\times10^{-2}N\cdot m^{-1}$ 和 $5.89\times10^{-2}N\cdot m^{-1}$；水在 373K、101.325kPa 时的摩尔气化热为 $40.656kJ\cdot mol^{-1}$。

(1) 若 300K 时水在半径 $r=5\times10^{-4}m$ 的某毛细管中上升的高度是 $2.8\times10^{-2}m$，求接触角为多少?

(2) 当毛细管半径 $r=2\times10^{-9}$ 时，求 300K 下水蒸气能在该毛细管内凝聚所具有的最低蒸气压是多少?

(3) 以半径 $r=2\times10^{-6}m$ 的毛细管作为水的助沸物质，在外压为 101.325kPa 时，使水沸腾将过热多少度(设在沸点附近，水

和毛细管的接触角与 300K 时近似相等)? 欲提高助沸效果，毛细管半径应增大还是减小?

7. 在盛有汞的容器中，插入半径为 4.0×10^{-4}m 的玻璃毛细管，若毛细管内汞面下降的高度 h=0.136m，汞与毛细管的接触角 θ=140° ，汞的密度 $\rho=1.355\times10^{4}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，求汞在此实验温度下的表面张力。

8. 在 298K 时，乙醇水溶液的表面张力与溶液活度之间的关系为 $\sigma=\sigma_0-Aa+Ba^2$，式中，A、B 是常数，其值分别为 $5\times10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $2\times10^{-4}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，求活度 a=0.5 时的表面吸附量 Γ 。

9. 在 298K 时，从表面积为 $3\times10^{-3}\text{m}^2$ 的稀肥皂水表面层中，得到 $2\times10^{-3}\text{dm}^3$ 溶液，其中肥皂为 4.013×10^{-5}mol，体相溶液中同体积溶液含肥皂为 4.00×10^{-5}mol。已知溶液的表面张力与肥皂的浓度呈线性关系：$\sigma=\sigma_0-bc$，纯水的表面张力 $\sigma_0=7.2\times10^{-2}\,\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$，计算该溶液的表面张力。

习题精粹解答

1. $\Delta p=2\sigma/R$，平衡时两端 Δp 相等。加热时 σ 减小，R 增大，使加热端 Δp 下降，故图(a)中液体向左端移动，图(b)中液体向右端移动。

2. 设液体 1 的表面张力为 σ_1，液体 2 的表面张力为 σ_2，液体 1 和液体 2 的界面张力为 $\sigma_{1,2}$。液体 1 在液体 2 表面的铺展过程是消失一定面积的液体 2 的表面，同时产生相同面积的液体 1 表面以及液体 1 与液体 2 的界面的过程。在定温定压下，吉布斯自由能的变化为：

$$\text{d}G=\sigma_1\text{d}A+\sigma_{1,2}\text{d}A-\sigma_2\text{d}A$$

因为 $\text{d}A>0$，$\text{d}G<0$，于是

$$\sigma_1+\sigma_{1,2}-\sigma_2<0$$

所以 $\sigma_2>\sigma_1+\sigma_{1,2}$ 时，液体 1 能在液体 2 表面铺展。对于汞

和水而言，有

$$\sigma_{水}+\sigma_{汞,水}=(7.28\times10^{-2}+3.75\times10^{-1})\mathrm{N\cdot m^{-1}}=4.49\times10^{-1}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$$

而　$\sigma_{汞}=4.83\times10^{-1}\mathrm{N\cdot m^{-1}}$，　　$\sigma_{汞}>\sigma_{水}+\sigma_{汞,水}$

所以水能在汞的表面上铺展。

3. 肥皂泡内外的压力差等于肥皂泡的附加压力。因肥皂泡的内外有两个气液界面，故肥皂泡所产生的附加压力是相同半径的液体中气泡附加压力的两倍，即

$$\Delta p=4\sigma/R$$

$$\Delta p_1=(4\times0.01/5\times10^{-3})\mathrm{Pa}=8\ \mathrm{Pa}$$

$$\Delta p_2=(4\times0.01/2.5\times10^{-2})\mathrm{Pa}=1.6\ \mathrm{Pa}$$

由计算可知，小肥皂泡的附加压力远大于大肥皂泡的附加压力。

4. $$\Gamma_1=\Gamma_m bp_1/(1+bp_1)$$

$$\Gamma_2=\Gamma_m bp_2/(1+bp_2)$$

代入数据可求得

$$b=6.96\times10^{-3}\mathrm{kPa^{-1}}$$

当覆盖度$\theta=0.9$时，代入兰格缪尔等温式：

$$\theta=bp/(1+bp)$$

可求出平衡分压$p=1.293\times10^3\mathrm{kPa}$

5. (1) $$\Gamma=\Gamma_m bp/(1+bp)$$

将$\Gamma_m=9.38\ \mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}$，$p$=13.375kPa，$\Gamma=82.5\ \mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}$代入上式可求得

$$b=0.5459\ \mathrm{kPa^{-1}}$$

(2) 当$p=6.6672$kPa时，由$\Gamma=\Gamma_m bp/(1+bp)$可求得

$$\Gamma=73.58\ \mathrm{dm^3\cdot kg^{-1}}$$

6. (1) 由$\cos\theta=hr\rho g/(2\sigma)$可求得

$$\cos\theta=0.9526，\ \theta=17.7°$$

(2) 用开尔文公式计算该毛细管内凝聚的水蒸气所具有的最低蒸气压p_r。因水蒸气在毛细管中形成凹液面，曲率半径$R'<0$，

故

$$R' = -r/\cos\theta$$

代入开尔文公式得

$$RT\ln\frac{p_r}{p_0} = -\frac{2\sigma M\cos\theta}{\rho R'}$$

将题给数据代入上式可求得：

$$p_r = 0.609p = 2.15\text{kPa}$$

(3) 助沸毛细管中空气的半径

$$R' = r/\cos\theta = 2.1\times10^{-6}\text{m}$$

若液面下毛细管内产生空气泡，则气泡内蒸气压 p 至少应达到外压和气泡所受附加压力之和(忽略水的静压力)，即

$$p = p_{外} + \Delta p$$

$$= (101.325\times10^3 + 2\times5.89\times10^{-2}/(2.1\times10^{-6}))\text{Pa} = 157.42\text{kPa}$$

根据 Clapeyron-Clausius 方程，有

$$\ln\frac{p(T_2)}{p(T_1)} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

代入题给数据可求得蒸气压为 157.42kPa 时沸腾的温度

$$T = 386\text{K}$$

即过热温度约 13 度。

欲提高助沸效果应增大毛细管半径。

7. $$h = 2\sigma(\text{Hg})\cos\theta/(r\rho gh)$$

因接触角$\theta > 90°$，所以 h 取负值，由上式可求得

$$\sigma(\text{Hg}) = 0.481\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

8. $$\text{d}\sigma/\text{d}a = -A + 2Ba$$

$$\Gamma = -\frac{a}{RT}\left(\frac{\text{d}\sigma}{\text{d}a}\right)_T$$

将题给数据代入上二式可得

$$\Gamma = 6.05\times10^{-8}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

9. 溶液的表面吸附量为

$$\Gamma = [(4.013-4.000)\times 10^{-5}\times 1/(3\times 10^{-2})]\ \text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$
$$= 4.33\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$$

因为$\sigma=\sigma_0-bc$，$d\sigma/dc=-b$，代入吉布斯吸附等温式，有

$$bc=\Gamma RT=4.33\times 10^{-6}\times 8.314\times 298\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=1.073\times 10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

所以

$$\sigma=\sigma_0-bc=(7.2\times 10^{-2}-1.073\times 10^{-2})\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=6.13\times 10^{-2}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

第十一章　化学动力学基础

知 识 要 点

化学动力学主要讨论化学反应的速率、影响速率的各种因素及化学反应的机理。

1. 化学反应速率及影响速率的主要因素

(1) 化学反应速率(r)的定义

定义
$$r \overset{\text{def}}{=\!=} \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

式中，r 为化学反应速率；V 为反应系统的体积；ξ 为化学反应进度，t 为反应时间；

对任意反应：　　$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = g\mathrm{G} + h\mathrm{H}$

$$r = -\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{b}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{g}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{G}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{h}\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}t}$$

对气相反应，因压力易测，r 常用 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$ 表示：

$$r = -\frac{1}{a}\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{b}\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{g}\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{G}}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{h}\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{H}}}{\mathrm{d}t}$$

运用上述表达式时，确定 r 需要得知物质的浓度随时间的变化率。

(2) 化学反应的速率方程

所谓速率方程就是反应速率与浓度等参数之间的关系式。对具体的反应，则因反应历程不同，其速率方程也不同。但总体上可分为如下几种基本情况。

① 基元反应的速率方程。

基元反应是指由反应物微粒直接作用生成新产物的反应。基

元反应的速率方程应满足质量作用定律。

对基元反应 $aA + bB = gG + hH$，应满足：

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = kc_A^a c_B^b$$

② 复杂反应的速率方程。

复杂反应是指由两个或两个以上的基元反应所组成的总反应。绝大多数宏观总反应都是复杂反应，它的速率方程应根据具体的反应历程来推导。确定一些已知历程反应的速率方程的操作如下。

对峙反应(可逆反应)：该反应的特点是反应的总速率是正逆反应速率的代数和，达平衡时宏观速率为零。对 1-1 型的对峙反应，其浓度应满足下述条件：

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$\begin{array}{lll} t=0 & a & 0 \\ t=t & a-x & x \end{array}$$

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A - k_{-1} c_B$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x$$

将上式积分得：

$$\ln\frac{k_1 a}{k_1 a - (k_1 + k_{-1})x} = (k_1 + k_{-1})t$$

平衡时设 x 为 x_e，则 $k_1(a - x_e) = k_{-1}x_e$

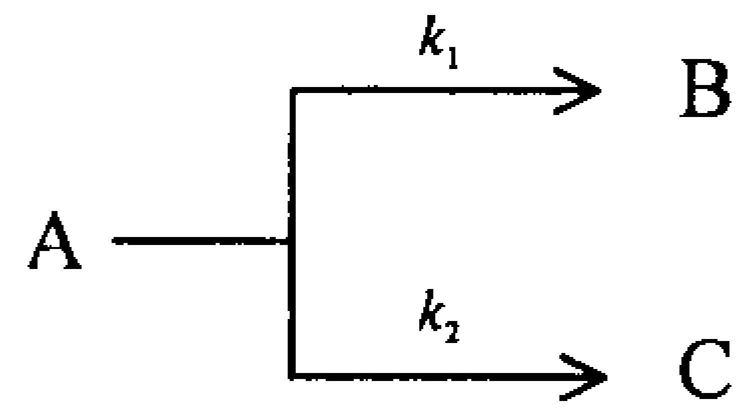
求得：

$$k_1 = \frac{x_e}{ta}\ln\frac{x_e}{x_e - x}$$

$$k_{-1} = \frac{a - x_e}{ta}\ln\frac{x_e}{x_e - x}$$

平行反应：若同一反应物，同时进行着两个或两个以上的不同反应，生成不同产物，则这些反应称为平行反应。该反应的特

点是反应总速率是各平行反应速率的加和。在反应过程中各产物数量之比保持恒定，如：



不同时刻 A、B、C 的浓度如下：

	c_A	c_B	c_C
$t=0$	a	0	0
$t=t$	$a-x$	y	z(其中 $x=y+z$)

若该反应用 r_A、r_B、r_C 表示各反应速率，则相应的速率方程为：

$$r_A=-\frac{dc_A}{dt}=\frac{dx}{dt}=\frac{dy}{dt}+\frac{dz}{dt}=k_1(a-x)+k_2(a-x)$$

$$r_B=\frac{dy}{dt}=k_1(a-x)$$

$$r_C=\frac{dz}{dt}=k_2(a-x)$$

分别对上述表达式积分，则有：

$$\ln\frac{a}{a-x}=(k_1+k_2)t \qquad 或 \qquad a-x=ae^{-(k_1+k_2)t}$$

$$y=\frac{k_1a}{k_1+k_2}[1-e^{-(k_1+k_2)t}]$$

$$z=\frac{k_2a}{k_1+k_2}[1-e^{-(k_1+k_2)t}]$$

当各平行反应所进行的温度和时间都相同时，应有 $\frac{y}{z}=\frac{k_1}{k_2}$ 。

连串反应：经过几个连续的基元反应方能达到最后产物，而前一反应的产物应是后一反应的反应物的反应叫连串反应。该反应的特点是中间产物的浓度在某一时刻会出现极大值。可以通过求极值的方法求出中间产物的最大浓度和达到该浓度时所需要的

反应时间 $t_{B,max}$。如：

$$\begin{array}{llll} & A \xrightarrow{k_1} & B \xrightarrow{k_2} & C \\ t=0 & a & 0 & 0 \\ t=t & a-x & x-y & y \end{array}$$

$$r_A = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

$$r_B = \frac{d(x-y)}{dt} = k_1(a-x) - k_2(x-y)$$

$$r_C = \frac{dy}{dt} = k_2(x-y)$$

由上述表达式可求得：

$$x = a(1-e^{-k_1 t})$$

$$y = a(1 - \frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2 t})$$

$$x - y = \frac{k_1}{k_2-k_1}a(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

当 B 物质的浓度达到最大值时，有 $\frac{dc_B}{dt} = 0$

根据这一条件可求得：

$$t_{B,\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2}, \quad [B]_{\max} = a\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}}$$

链反应：链反应的动力学表达式不能根据反应总的化学计量式用质量作用定律来表示，而要根据反应的历程来推导，在推导的过程中要用到稳态法或平衡假设法来确定中间体的浓度。

稳态法和平衡假设法

复杂反应的速率方程一般采用近似处理的方法得到，常用的方法是稳态法和平衡假设法。

稳态法是假设中间产物的生成速率和消耗速率近似相等的处理方法。如：

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \qquad \frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \approx 0$$

平衡假设法是假定反应物与中间体之间存在着易于达到的快速平衡。如：

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B \ , \qquad C + B \xrightarrow{k_2} P$$

$$k_1[A] = k_{-1}[C]$$

③ 速率方程的一般表达式。

对反应：　　$aA + bB + \cdots = gG + hH + \cdots$

$$r_A = kc_A^{\alpha} c_B^{\beta} \cdots, \quad n = \alpha + \beta + \cdots \qquad n \text{ 为反应级数}$$

在速率方程中 k 为速率常数，k 值的大小与浓度无关而与反应的温度及所用的催化剂有关。它的单位要依具体反应而定。

要得出速率方程，通常应知道 n 值。反应级数的确定有如下方法：积分法，又称为尝试法；微分法；半衰期法；改变反应物数量比例的方法。

(3) 具有简单级数反应的速率公式

简单级数的反应是反应速率只与反应物浓度有关，反应级数无论是α、β、…或 n 都只是零或正整数的反应。具有简单级数反应的速率公式如表 10-1 所示。

(4) 温度对反应速率的影响

速率常数 k 与反应温度之间的关系式，称为阿累尼乌斯(Arrhenius)公式，具体形式如下：

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$d\ln k / dT = E_a / RT^2$$

$$\ln k = -E_a / RT + B$$

式中，A 为指(数)前因子；R 为摩尔气体常量；E_a 是活化能；T 为温度；B 是常数。

表 11-1

级数	反应类型	微分式	积分式	半衰期 $t_{1/2}$	$t_{1/2}/t_{1/4}$	k 量纲
零级	表面催化反应	$\frac{dx}{dt}=k_0$	$x=k_0t$	$a/2k_0$	2/3	[浓度][时间]$^{-1}$
一级	A→P	$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)$	$\ln\frac{a}{a-x}=k_1t$	$\ln2/k_1$	1/2	[时间]$^{-1}$
二级	A+B→P (a=b)	$\frac{dx}{dt}=k_2(a-x)^2$	$\frac{x}{a(a-x)}=k_2t$	$\frac{1}{k_2a}$	1/3	[浓度]$^{-1}$[时间]$^{-1}$
	($a\neq b$)	$\frac{dx}{dt}=k_2(a-x)(b-x)$	$\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}=k_2t$			
三级	A+B+C→P (a=b=c)	$\frac{dx}{dt}=k_3(a-x)^3$	$\frac{1}{2}[\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}]=k_2t$	$\frac{3}{2k_3a^2}$	1/5	[浓度]$^{-2}$[时间]$^{-1}$
n 级 ($n\neq1$)	R^n→P	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^n$	$\frac{1}{n-1}[\frac{1}{(a-x)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}]=kt$	$A\frac{1}{a^{n-1}}$ (A为常数)	$\frac{(2^{n-1})-1}{(4^{n-1})-1}$	[浓度]$^{1-n}$[时间]$^{-1}$

使用阿累尼乌斯公式时应注意：

① E_a 为实验活化能，一般可认为它是与温度无关的常数，单位为 $J\cdot mol^{-1}$ 或 $kJ\cdot mol^{-1}$。

② 指前因子 A 与温度无关。阿累尼乌斯公式对简单反应或复杂反应中的每个基元步骤均适用。对某些复杂反应，只要其速率公式具有 $r=kc_A^{\alpha}c_B^{\beta}\cdots$ 形式，阿累尼乌斯公式仍可应用，但此公式中的活化能无明确含义，因此通常称为表观活化能。

托尔曼从统计力学的角度出发，对基元反应的活化能作如下解释：活化能 E_a 是一个统计量，即它是反应物分子能量的统计平均值与活化分子能量的统计平均值之差。

2. 化学反应机理

揭示化学反应机理有以下三个具体步骤：

① 从实验得出的速率方程出发，推测可能的反应历程。

② 由拟定的反应历程得出速率方程，找出速率常数与热力学平衡常数间的关系。分析导出的速率公式与经验公式是否一致。

③ 从理论上或其它实验方面，尽可能多方面地对所拟机理加以验证。

例题解析

[题 1]　填空题

(1) 设物质 A 可发生两个平行的一级反应：

(a)　$A \xrightarrow[E_a]{k_a} B+C$　　　(b)　$A \xrightarrow[E_b]{k_b} D+E$

式中，B 和 C 是需要的产品，D、E 为副产物。设两反应的频率因子相等且与温度无关，$E_a>E_b$，则反应(a)和反应(b)相比，速率较大的反应是__________，升高温度对__________更为有利。

(2) 硝酸异丙烷在水溶液中被碱中和，其反应速率常数可表示为 $\lg k=\dfrac{-3163}{T}+11.899$，该反应的表观活化能为______。

(3) 列出两个热力学和动力学相联系的关系式：__________、__________。

(4) 今将某物质 A 放入一反应器内，反应了 3600s，消耗掉 75%，设反应分别为一级、二级、零级反应，则反应进行了 7200s 时，对于各级反应，A 物质的剩余量分别为__________、__________和__________。

(5) 某化合物的分解反应是一级反应，设反应的活化能 $E=14.43\times10^4\,J\cdot mol^{-1}$，已知 557K 时该反应的速率常数 $k_1=3.3\times10^{-2}\,s^{-1}$，现要控制此反应在 10min 内转化率达到 90%，则应控制该反应的温度为__________。

(6) 气相基元反应 $2A \longrightarrow B$ 在一个恒容的容器中进行，p_0 为 A 的初始压力，p_t 为时间 t 时反应体系的总压力，此反应的速率方程是 $\frac{dp_t}{dt}=$______。

(7) 设二级反应速度常数 $k = 5.0\times10^{-5}\,dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，如果浓度改用“$mol\cdot m^{-3}$”为单位，时间改用“min”为单位，则 k 的值是______。

(8) 比较两相同类型的反应 I 和 II，发现活化能 $E_{I}>E_{II}$，速率常数 $k_{I}>k_{II}$，其原因在于______。

(9) 在 T、V 恒定的条件下，反应 $A(g)+B(g)\longrightarrow D(g)$ t=0 时，$p_{A,0}=800kPa$；t_1=30s 时，$p_{A,1}=400kPa$；t_2=60s 时，$p_{A,2}$=200kPa；t_3=90s 时，$p_{A,3}$=100kPa。此反应的半衰期 $t_{1/2}$=______；反应级数 n=______；反应的速率常数 k=______。

(10) 温度为 500K 时，某理想气体恒容反应的速率常数 $k_c = 20dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，若改用压力表示反应速率，则此反应的速率常数 k_p=______。

(11) 对一级反应来说，当反应完成了 $\frac{1}{e}$(即 $c=\frac{c_0}{e}$) 时，所需时间称为反应的“平均寿命”，用 τ 表示，则 $k\tau=$______。

(12) $A_2 + B_2 \longrightarrow 2AB$ 的反应历程如下：

$$A_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2A \text{ (快速平衡)},\quad 2A + B_2 \xrightarrow{k_2} 2AB\text{(慢步骤)}$$

该反应的速率方程 $dc_{AB}/dt=$______。

(13) 某对峙反应 $A \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} B$，其中 $k_+ = 0.006min^{-1}$，$k_- = 0.002\,min^{-1}$，如果反应开始为纯 A，则达到 A 和 B 的浓度相等所需要的时间为______。

(14) 若某反应速率常数与各基元反应速率常数的关系为 $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$，则表观活化能 E_a 与各基元反应活化能的关系

为________。

(15) 平行反应 $A(g) \begin{cases} \xrightarrow{k_1①} D(g) \\ \xrightarrow{k_1②} B(g) \end{cases}$，反应在恒温、恒容的条件下进行，气体为理想气体。反应开始时只有 A(g)，任意时刻 t 时，A、B、D 的浓度分别为 c_A、c_B、c_D。则反应物 A(g)消耗的速率可表示为__________。在上述条件下，任意时刻 t 时，$c_B / c_D =$______=_______=_______，若已知反应①的活化能为 $E_{a,1} = 80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，反应②的活化能 $E_{a,2} = 40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，为有利于产物 D(g)的生成，应采取__________的方法。若两平行反应均为一级，则该反应的活化能 E_a 为_________。

解 (1) (b)；(a)

(2) $60.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) $k = \dfrac{k_+}{k_-}$；　$\Delta H = E_{正} - E_{逆}$

(4) 6.25%；14.3%；A 已全部反应完

(5) 520K

(6) $\dfrac{\text{d}p_t}{\text{d}t} = k(2p_t - p_0)^2$

(7) $3.0 \times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$

(8) 反应 I 的温度高于反应 II 的温度或反应 I 的概率因子大于反应 II 的概率因子

(9) $t_{1/2}$=30s；$t_{1/2}$ 与初始压力的大小无关，必为一级反应，所以 n=1；$k = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 30\text{s} = 0.02310\text{s}^{-1}$

(10) 由 k_c 的单位可知，此反应为二级反应，n=2

$$k_p = k_c(RT)^{1-n} = 20\text{mol}^{-1} \times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1} / 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 500\text{K}$$
$$= 4.81 \times 10^{-6}\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

(11) $k\tau = 1$

(12) $\dfrac{dc_{AB}}{dt} = kc_{A_2}c_{B_2}$

(13) $\ln\dfrac{k_+ a}{k_+ a - (k_+ + k_-)x} = (k_+ + k_-)t$

$$t = \frac{1}{k_+ + k_-}\ln\frac{2k_+}{k_+ - k_-} = 137\,\text{min}$$

(14) $E_a = E_2 + (E_1 - 2E_4)^{1/2}$

(15) $-\dfrac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2)c_A$； $\dfrac{c_B}{c_D} = \dfrac{n_B}{n_D} = \dfrac{p_B}{p_D} = \dfrac{k_2}{k_1}$；

提高反应温度； $E_a = \dfrac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$

[题 2] 选择题

(1) 在恒容条件下，$aA + bB \Longleftrightarrow eE + fF$ 的反应速率可用任何一种反应物或生成物的浓度变化来表示，则它们之间的关系为(　　)。

A. $-a\left(\dfrac{dc_A}{dt}\right) = -b\left(\dfrac{dc_B}{dt}\right) = e\left(\dfrac{dc_E}{dt}\right) = f\left(\dfrac{dc_F}{dt}\right)$

B. $\dfrac{dc_A}{dt} = \dfrac{b}{a}\left(\dfrac{dc_B}{dt}\right) = \dfrac{e}{a}\left(\dfrac{dc_E}{dt}\right) = \dfrac{f}{a}\left(\dfrac{dc_F}{dt}\right)$

C. $-\dfrac{f}{a}\dfrac{dc_A}{dt} = -\dfrac{f}{b}\left(\dfrac{dc_B}{dt}\right) = \dfrac{f}{e}\left(\dfrac{dc_E}{dt}\right) = \dfrac{dc_F}{dt}$

D. $-\dfrac{1}{f}\left(\dfrac{dc_F}{dt}\right) = -\dfrac{1}{e}\left(\dfrac{dc_E}{dt}\right) = \dfrac{1}{a}\left(\dfrac{dc_A}{dt}\right) = \dfrac{1}{b}\left(\dfrac{dc_B}{dt}\right)$

(2) 某反应的速率常数 $k = 4.62\times10^{-2}\,\text{min}^{-1}$，又初始浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，则该反应的半衰期 $t_{1/2}$ 为(　　)。

A. $\dfrac{1}{6.93\times10^{-2}\times(0.1)^2}\,\text{min}$　　　B. 15min

C．30min　　　　　　　　　　D．$\dfrac{1}{4.62\times10^{2}\times0.1}$ min

(3) 放射性 Pb^{201} 的半衰期为 8 小时，1 克放射性 Pb^{201} 24 小时后还剩下(　)。

A．$\frac{1}{2}$克　　B．$\frac{1}{3}$克　　C．$\frac{1}{4}$克　　D．$\frac{1}{8}$克

(4) 对于一个化学反应来说，下列说法中正确的是(　)。

A．$\Delta S^{\neq}$越负，反应速率越快

B．$\Delta H^{\neq}$越负，反应速率越快

C．活化能越大，反应速率越快

D．活化能越小，反应速率越快

(5) 下表列出了反应 $A+B \longrightarrow C$ 的初始浓度和初速：

初始浓度 / mol・dm^{-3}		初速
$[A]_0$	$[B]_0$	
1.0	1.0	0.15
2.0	1.0	0.30
3.0	1.0	0.45
1.0	2.0	0.15
1.0	3.0	0.15

此反应的速率方程为(　)。

A．$r=k[B]$　　　　　　B．$r=k[A][B]$

C．$r=k[A][B]^2$　　　　D．$r=k[A]$

(6) 破坏臭氧的反应机理为：

$$NO+O_3 \longrightarrow NO_2+O_2,\quad NO_2+O \longrightarrow NO+O_2$$

其中 NO 是(　)。

A．总反应的反应物　　　B．催化剂

C．反应中间体　　　　　D．总反应的产物

(7) 某物质的反应级数为负值时，该反应速率是随物质浓度

( )。

A．升高而增大　　　　　　B．升高而减小

C．升高而不变　　　　　　D．降低而减小

(8) 两个 H· 与 M 粒子同时相碰撞，发生下列反应：

$$H\cdot + H\cdot + M \longrightarrow H_2(g) + M$$

此反应的活化能 E_a 是( )。

A．大于零　B．等于零　C．小于零　D．不能确定

(9) 基元反应的分子数是个微观的概念，其值为( )。

A．0，1，2，3

B．只能是 1，2，3 这三个正整数

C．也可是小于 1 的数值

D．可正、可负、可为零

(10) 在 25°C 的水溶液中，分别发生下列反应：

① $A \longrightarrow C + D$，为一级反应，半衰期为 $t_{1/2,A}$

② $2B \longrightarrow L + M$，为二级反应，半衰期为 $t_{1/2,B}$

已知 A 和 B 的初始浓度之比 $c_{A,0}/c_{B,0} = 2$，反应系统中无其它反应发生。当反应①进行的时间 $t_1 = 2t_{1/2,A}$，反应②进行的时间 $t_2 = 2t_{1/2,B}$ 时，A、B 物质的浓度 c_A 和 c_B 之间的关系为( )。

A. $c_A = c_B$　B. $c_A = 2c_B$　C. $4c_A = 3c_B$　D. $c_A = 1.5c_B$

解　(1) C　(2) B　(3) D　(4) D　(5) D　(6) B　(7) B　(8) B　(9) B　(10) D

[题 3]　把一定量的 $PH_3(g)$ 引入含有惰性气体的温度为 873K 的反应器中，$PH_3(g)$ 可完全分解为 $P_4(g)$ 和 $H_2(g)$，测得总压随时间的变化如下：

t/s	0	60	120	∞
p/kPa	262.40	272.90	275.53	276.40

求反应级数及速率常数。

解　方法一：用积分法，其基本步骤如下。

① 写出积分公式

$$4PH_3(g) \longrightarrow P_4(g) + 6H_2(g) + A(\text{惰性气体})$$

$t=0$	$p_{PH_3,0}$	0	0	p_A	$p_{总,0}=p_{PH_3,0}+p_A$
$t=t$	$p_{PH_3,0}-p$	$\frac{p}{4}$	$\frac{6}{4}p$	p_A	$p_{总,t}=p_{PH_3,0}+\frac{3}{4}p+p_A$
$t=t_\infty$	0	$\frac{p_{PH_3,0}}{4}$	$\frac{6}{4}p_{PH_3,0}$	p_A	$p_{总,\infty}=\frac{7}{4}p_{PH_3,0}+p_A$

假设为一级反应，则

$$r=-\frac{d[p_{PH_3,0}-p]}{dt}=k_1[p_{PH_3,0}-p]$$

积分得
$$\ln\frac{p_{PH_3,0}}{[p_{PH_3,0}-p]}=k_1 t$$

② 将积分法中出现的量同题目所给出的量联系起来。

由
$$\begin{cases} p_{总,0}=p_{PH_3,0}+p_A \\ p_{总,t}=p_{PH_3,0}+\frac{3}{4}p+p_A \\ p_{总,\infty}=\frac{7}{4}p_{PH_3,0}+p_A \end{cases}$$

求得
$$p=\frac{4}{3}(p_{总,t}-p_{总,0})$$

$$p_{PH_3,0}=\frac{4}{3}(p_{总,\infty}-p_{总,0})$$

代入积分式，并整理得：

$$\ln\frac{p_{总,\infty}-p_{总,0}}{p_{总,\infty}-p_{总,t}}=kt$$

③ 以 $\ln(p_{总,\infty}-p_{总,t})$ 对 t 作图或用尝试法求反应级数(此处用尝试法)。

$$\ln\frac{276.40-262.40}{276.40-275.53}=k_1\times 120,\quad k_1=0.023\mathrm{s}^{-1}$$

$$\ln\frac{276.40-262.40}{276.40-272.90}=k_1\times 60\ ,\quad k_1=0.023\text{s}^{-1}$$

k_1 为常数，说明假设正确，为一级反应，速率常数为 0.023s^{-1}。

*方法二：*用反应浓度与时间的关系求算(即半衰期法)。

因为
$$\frac{p_{PH_3,t}}{p_{PH_3,0}}=\frac{p_{PH_3,0}-p}{p_{PH_3,0}}=\frac{p_{总,\infty}-p_{总,t}}{p_{总,\infty}-p_{总,0}}$$

所以，60s 时：
$$\frac{p_{PH_3,60}}{p_{PH_3,0}}=\frac{276.4-272.9}{276.4-262.4}=\frac{1}{4}$$

即 $PH_3(g)$剩$\frac{1}{4}$，消耗了$\frac{3}{4}$。

120s 时，以 60s 时的 $p_{总,60}$ 作为起始状态，则

$$\frac{p_{PH_3,120}}{p_{PH_3,60}}=\frac{p_{总,\infty}-p_{总,120}}{p_{总,\infty}-p_{总,60}}=\frac{276.4-275.53}{276.4-272.90}=\frac{1}{4}$$

即 A 剩下 60s 时总量的$\frac{1}{4}$，消耗$\frac{3}{4}$，说明该反应的$\frac{3}{4}$衰期与起始浓度无关，且 $t_{3/4}=60\text{s}$，故为一级反应。

$$t_{3/4}=60\text{s}\ ,\quad 则\quad t_{1/2}=30\text{s}$$

所以
$$k_1=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}=0.023\text{s}^{-1}$$

析 确定简单反应的反应级数和计算反应速率常数通常有如下四种方法。

(1) 积分法，又称为尝试法。此方法可以通过两种途径来完成。① 先假定一个反应级数，然后将实验得到的浓度、时间数据代入相应的积分速率公式求 k，若不同时间的 k 值相同，则可得反应级数。② 用所给的浓度、时间数据，分别代入速率公式的线性关系中作图，如有一种图成直线，则该图代表的级数为该反应的反应级数。

该方法最大的困难是不知道假定反应为几级反应，如果从零级开始求算则非常麻烦。因此，要掌握一些典型的反应级数。如

表面催化反应为零级反应；放射性元素蜕变为一级反应；分解反应一般为一级或二级反应；乙烯等的二聚反应为二级反应，乙酸乙酯的皂化反应为二级反应等。

(2) 微分法。对任意反应 $A \longrightarrow B$，由动力学方程 $r = k[A]^{\alpha}$ 两边取对数得

$$\ln r = \ln k + \alpha \ln[A]$$

以实验得到的浓度、时间数据作浓度-时间曲线，然后在不同浓度$[A]_1$、$[A]_2$，…的各点上，求得曲线的斜率 r_1，r_2…再以 $\ln r$ 对 $\ln[A]$作图，斜率即为反应级数 α。

(3) 半衰期法。由两组不同起始浓度$[A]_0$，$[A]_0'$的半衰期$t_{1/2}$，$t'_{1/2}$即可求算反应级数 n，

$$n = 1 + \frac{\ln \dfrac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}}{\ln\left(\dfrac{[A]'_0}{[A]_0}\right)}$$

此方法并不限于反应进行到 1/2，也可用反应进行到 1/4，1/8 等数据进行处理。

(4) 改变反应物数量比例的方法(孤立法)。对任意的反应 $aA + bB = gG + hH$，如果动力学方程为 $r = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$，在配制反应物时，[B]>>[A]，则反应进程中[B]近似不变，这时可以用以上几种求级数的方法获得 A 的反应级数α。同样使[A]>>[B]，则可获得 B 的级数β。

[题 4] 已知反应$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$在 781.15K 下，恒容反应。HI 的初始压力为 0.1 $p^{\ominus}$时，半衰期为 135min，而当 HI 的初始压力为 1 $p^{\ominus}$时，半衰期为 13.5min，试证明该反应为二级反应，并求速率常数(分别以 $dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ 及 Pa^{-1}、s^{-1}表示)。

证 因为
$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k_p p_0^{n-1}} = \frac{B}{p_0^{n-1}}$$

$$B = (2^{n-1} - 1)/(n-1)k_p$$

对于指定温度下的指定反应，B 为常数。

$$t_{1/2} = B / p_0^{n-1} \tag{1}$$

$$t'_{1/2} = B /(p'_0)^{n-1} \tag{2}$$

用(1)式除以(2)式后，等式两边再取对数，并整理得：

$$n = 1 + \frac{\ln \dfrac{t_{1/2}}{t'_{1/2}}}{\ln\left(\dfrac{p'_0}{p_0}\right)}$$

将已知数据代入上式，有：

$$n = 1 + \frac{\ln(135/13.5)}{\ln(1/0.1)} = 2$$

所以该反应为二级反应。

求 k_p 和 k_c：

$$k_p = \frac{1}{t_{1/2} \cdot p_0} = \frac{1}{135 \times 60 \times 10132.5}\,\mathrm{Pa}^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1} = 1.21 \times 10^{-8}\,\mathrm{Pa}^{-1} \cdot \mathrm{s}^{-1}$$

求算 k_c 时，关键是找出 k_p 与 k_c 之间的关系式。其换算如下：

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = k_c \cdot c^n$$

因为对理想气体，有 $pV=nRT$，$c = \dfrac{n}{V} = \dfrac{p}{RT}$

所以 T 一定时 $$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}$$

$$-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = k_p p^n$$

$$k_c c^n = \frac{1}{RT} k_p p^n$$

$$k_c \cdot \left(\frac{p}{RT}\right)^n = \frac{1}{RT} k_p \cdot p^n$$

故 $$k_c = k_p(RT)^{n-1}$$

$$R_c = (1.21\times10^{-8}\times8.314\times781.15)\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$
$$=7.92\times10^{-5}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}=7.92\times10^{-2}\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

[题 5] 反应$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$在 973.15K 时测得如下动力学数据：

编号	初始压力 p_0/kPa		初始速率 r_0/kPa·min^{-1}
	NO	H_2	
1	50	20	0.48
2	50	10	0.24
3	25	20	0.12

设反应的速率方程可写成 $r = k_p \cdot p_{NO}^{\alpha} \cdot p_{H_2}^{\beta}$，求$\alpha$、$\beta$和反应级数，并写出速率方程的表达式。

解 当p_{NO}不变时，有：

$$r_{1,0} = k'_p p_{1,H_2}^{\beta} \qquad (k'_p = k_p \cdot p_{NO}^{\alpha}) \tag{1}$$

$$r_{2,0} = k'_p p_{2,H_2}^{\beta} \tag{2}$$

式(1)除以式(2)，有： $r_{1,0}/r_{2,0} = p_{1,H_2}^{\beta}/p_{2,H_2}^{\beta}$

上式两边取对数并整理得：

$$\beta = \frac{\ln(r_{1,0}/r_{2,0})}{\ln(p_{1,H_2}/p_{2,H_2})} = \frac{\ln(0.48/0.24)}{\ln(20/10)} = 1$$

即该反应对H_2为一级反应，β=1

当p_{H_2}不变时，有

$$\alpha = \frac{\ln(r_{1,0}/r_{3,0})}{\ln(p_{1,NO}/p_{3,NO})} = \frac{\ln(0.48/0.12)}{\ln(50/25)} = 2$$

即该反应对 NO 为二级，α=2。

反应级数 n 为： $n=\alpha+\beta=2+1=3$

反应的速率方程为： $r = k_p p_{NO}^2 p_{H_2}$

[题 6]　反应 $A+2B \longrightarrow D$ 速率方程为：$-\frac{dc_A}{dt}=k_A c_A c_B$，298.15K 时，$k_A=2\times10^{-4}dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$。

(1) 若初始浓度 $c_{A,0}=0.02mol\cdot dm^{-3}$，$c_{B,0}=0.04mol\cdot dm^{-3}$，求 $t_{1/2}$。

(2) 若 A 和 B 是挥发固体，将它们装入 5dm³ 的密闭容器中。已知 298.15K 时，A 和 B 的饱和蒸气压分别为 10.133kPa 和 2.027kPa，问 298.15K 时，0.5 mol 的 A 转化为产物需要多长时间。

解　(1) 此题属于起始浓度不等的反应，但它们的浓度比刚好为 $c_{A,0}:c_{B,0}=1:2$，是反应的计量系数比，故求 $t_{1/2}$ 有意义，即求 A 或 B 的 $t_{1/2}$。根据起始浓度的比例关系，在任意时刻 t 时均有 $c_B=2c_A$，所以

$$-\frac{dc_A}{dt}=k_A c_A c_B=2k_A c_A^2$$

故　$$t_{1/2}=\frac{1}{2k_A c_{A,0}}=\frac{1}{2\times2\times10^{-4}\times0.02}s=1.25\times10^5\cdot s$$

(2)求反应时间，实质上是要找出 t 与 p_A^*、p_B^*(A、B 的饱和蒸气压)之间的关系，以及与任意时刻反应物浓度之间的关系。

设 A(s)和 B(s)过剩，在反应过程中它们的压力保持在 p_A^* 和 p_B^*，蒸气为理想气体，则有：

$$A(s) \quad + \quad 2B(s) \xrightarrow[V=5dm^3]{298.15K} D$$

$t=0$	p_A^*	p_B^*	0
$t=t$	p_A^*	p_B^*	0.5mol

$$c_A=n_A/V=p_A^*/RT$$

$$c_B=n_B/V=p_B^*/RT$$

$$-\frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}t}=k_A c_A c_B=k_A p_A^* p_B^*/(RT)^2=\text{常数}$$

将上式积分得：

$$-\frac{n_A-n_{A,0}}{V(t-0)}=-\frac{\Delta n_A}{Vt}=\frac{n_D}{Vt}=\frac{k_A p_A^* p_B^*}{(RT)^2}$$

当 n_D=0.5mol 时，

$$t=\frac{n_D(RT)^2}{Vk_A p_A^* p_B^*}=\frac{0.5\times(8.314\times298.15)^2}{5\times10^{-3}\times2\times10^{-4}\times10.133\times10^3\times2.027\times10^3}\text{s}$$

$$=1.496\times10^5\text{s}=41.55\text{h}$$

[题 7] 蔗糖转化是一级反应：

$$C_{12}H_{22}O_{11}(\text{蔗糖})+H_2O\xrightarrow{H_3O^+}$$
$$C_6H_{12}O_6(\text{果 糖})+C_6H_{12}O_6(\text{葡 萄 糖 })$$

H_3O^+在反应中只起催化剂的作用。蔗糖和葡萄糖是右旋的，而果糖是左旋的，设某时刻的旋光度为α，起始和水解完毕时的旋光度分别为α_0和α_∞，试推导用旋光度代替浓度来计算反应速率常数的表达式为：

$$k_1=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha-\alpha_\infty}$$

解 该题的关键是要求出旋光度与浓度之间的关系。在一定条件下测定时，应有[旋光度]$\propto$[物质的浓度]。设蔗糖、果糖和葡萄糖的旋光度与浓度的比例系数分别为c_1、c_2、c_3。设右旋为"+"，左旋为"−"，则

	$C_{12}H_{22}O_{11}(\text{蔗糖})+H_2O\xrightarrow{H_3O^+}$	$C_6H_{12}O_6(\text{果 糖})+$	$C_6H_{12}O_6(\text{葡萄糖})$
t=0	a	0	0
t=t	$a-x$	x	x
$t=\infty$	0	a	a

$$\alpha_0=c_1a$$

$$\alpha_\infty=c_3a-c_2a=(c_3-c_2)a$$

$$\alpha = c_1(a-x) - c_2 x + c_3 x = c_1 a + (c_3 - c_1 - c_2)x$$

所以
$$\alpha_0 - \alpha_\infty = (c_1 + c_2 - c_3)a$$
$$\alpha - \alpha_\infty = (c_1 + c_2 - c_3)(a-x)$$

故
$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x} = \frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$$

[题 8] 反应 $H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$ 的速率方程为 $r = k_2[H_2][I_2]$。在 715.2K 时，速率常数 k_2=0.079$dm^{-3} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，问：

(1) 当 H_2 和 I_2 的初始压均为 0.5 $p^\ominus$ 时，反应进行 1s 后每立方分米中消耗了多少摩尔的 H_2 和 I_2，生成了多少摩尔 HI，H_2、I_2、HI 浓度各为多少？

(2) 当体系中 H_2 和 I_2 的初始压力分别为 0.9 $p^\ominus$ 和 0.1 $p^\ominus$ 时，反应进行了 1s 后每立方分米中消耗了多少摩尔的 H_2 和 I_2，生成了多少摩尔 HI?

(3) 当 H_2 和 I_2 的初始压力分别为 0.99 $p^\ominus$ 和 0.01 $p^\ominus$ 时，论证反应速率可由下式给出：
$r = k_2[H_2][I_2] = k'[I_2]$，式中 $k' = 1.34\times10^{-3}s^{-1}$

解 (1)
$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

	H_2	I_2	$2HI$
t=0	a	a	0
t=t	$a-x$	$a-x$	$2x$

因为二级反应，当反应物的起始浓度相同时有：
$$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = k_2 t$$

设体系中的气体为理想气体，则
$$a = [H_2] = [I_2] = \frac{n_{A,0}}{V} = \frac{p_{A,0}}{RT} = \frac{0.500\times101325}{8.314\times715.2}\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$
$$= 8.52\text{mol}\cdot\text{m}^{-3} = 8.52\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

将 t=1s，$a = 8.52\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，$k_2 = 0.079\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$ 代入上式求得：
$$x = 5.73\times10^{-6}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

则 t=1s 时，H_2、I_2 的消耗量与 HI 的生成量分别为：

$$n_{H_2}=n_{I_2}=5.73\times10^{-6}\,\text{mol}$$

(因是单位体积，所以浓度的数值与物质的量相等)

$$n_{HI}=2\times5.73\times10^{-6}\,\text{mol}=1.15\times10^{-5}\,\text{mol}$$

t=1s 时，各物质的浓度分别为：

$$[H_2]=[I_2]=8.52\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[HI]=1.15\times10^{-5}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

(2) $$[H_2]_0=\frac{0.900\times101325}{8.314\times715.2}\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$=15.34\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\approx1.53\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[I_2]_0=\frac{0.100\times101325}{8.314\times715.2}\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

$$=1.70\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}=1.70\times10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$H_2+I_2\longrightarrow2HI$$

t=0	a	b	0
t=t	$a-x$	$b-x$	$2x$

因为 $a\neq b$，所以 $$\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}=k_2t$$

将 a=$[H_2]_0$，b=$[I_2]_0$，t=1s，$k_2=0.079\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 代入上式求得 $x=2.06\times10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，则 H_2、I_2 的消耗量和 HI 的生成量为：

$$n_{H_2}=n_{I_2}=2.06\times10^{-6}\,\text{mol}$$

$$n_{HI}=2\times2.06\times10^{-6}\,\text{mol}=4.12\times10^{-6}\,\text{mol}$$

(3) $$[H_2]_0=\frac{0.990\times101325}{8.314\times715.2}\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\approx1.69\times10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[I_2]_0=\frac{0.0100\times101325}{8.314\times715.2}\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\doteq1.70\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

即 $[H_2]_0\approx100[I_2]_0$，$[H_2]_0>>[I_2]_0$

在反应期间$[H_2]$可认为基本不变，这样可把二级反应当作一级反应来处理：

$$r = k_2[H_2][I_2] = k'[I_2]$$

$$k' = k_2[H_2] = 0.079\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \times 1.69\times10^{-2}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$= 1.34\times10^{-3}\text{s}^{-1}$$

[题 9] N_2O_5分解反应的历程如下：

① $N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3$

② $NO_2 + NO_3 \xrightarrow{k_2} NO + O_2 + NO_2$

③ $NO + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2NO_2$

(1) 当用O_2的生成速率表示反应速率时，试用稳态法证明：

$$r_1 = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2}[N_2O_5]$$

(2) 设反应②为决速步骤，反应①为快速平衡，用平衡假设法写出反应的速率表达式r_2。

(3) 在什么情况下，$r_1=r_2$？

解 动力学方程的导出一般按如下步骤：

a．选用一种物质，写出速率表达式，如果题目对选择哪种物质无要求，则一般以主要产物表示。

b．为解出上面速率表达式中的中间产物浓度，一般用稳态法或平衡假设法列出相关方程求解．稳态法一般用于处理中间产物非常活泼并因而以极小浓度存在时的情况。平衡假设法一般用于处理反应过程中存在速率控制步骤的复杂反应并且控速步骤之前的各步反应均易快速达到平衡。

(1) 用稳态法处理

$$r_1 = \frac{d[O_2]}{dt} = k_2[NO_2][NO_3] \quad ①$$

用稳态法求出$[NO_3]$:

$$\frac{d[NO_3]}{dt}=k_1[N_2O_5]-k_{-1}[NO_2][NO_3]$$

$$-k_2[NO_2][NO_3]-k_3[NO][NO_3]=0 \quad ②$$

$$\frac{d[NO]}{dt}=k_2[NO_2][NO_3]-k_3[NO][NO_3]=0 \quad ③$$

由③式得：$k_3[NO][NO_3]=k_2[NO_2][NO_3]$，代入②式有

$$k_1[N_2O_5]-k_{-1}[NO_2][NO_3]-k_2[NO_2][NO_3]-k_2[NO_2][NO_3]=0$$

整理得：
$$[NO_3]=\frac{k_1[N_2O_5]}{(k_{-1}+2k_2)[NO_2]}$$

代入①式有
$$r_1=\frac{d[O_2]}{dt}=\frac{k_2k_1}{k_{-1}+2k_2}[N_2O_5]$$

(2) 用平衡假设法处理

$$r_2=\frac{d[O_2]}{dt}=k_2[NO_2][NO_3] \quad ④$$

因第二步为反应决速步骤，第一步为快速平衡，则用平衡假设法求$[NO_3]$。

因
$$K=\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{[NO_2][NO_3]}{[N_2O_5]}$$

则
$$[NO_3]=\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{[N_2O_5]}{[NO_2]}$$

代入④式，有：

$$r_2=\frac{d[O_2]}{dt}=k_2[NO_2]\cdot\frac{k_1}{k_{-1}}\frac{[N_2O_5]}{[NO_2]}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}[N_2O_5]$$

(3) 要使 $r_1=r_2$，则应有：

$$\frac{k_2k_1}{k_{-1}+2k_2}=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}$$

故应是 $k_2<<k_{-1}$，才有 $r_1=r_2$。要满足这一要求，反应中第②步反应速率应很小，即很慢。第①步是快速平衡，才能满足 $k_2<<k_{-1}$ 的要求。

[题 10] 已知反应 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$，其 $r = k[NO]^2[O_2]$，试设想一符合该速率方程的反应历程。

解 由已知速率方程可知，反应物的浓度之方次与化学计量系数一致，故可设想其反应历程如下：

(a) $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$

但由于三分子的基元反应极少，设想可能在平衡过程中生成中间产物，再由中间产物参加决速反应，故还可设想另外两种反应历程。

(b) $2NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2$ (快速平衡)

$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2NO_2$ (决速步骤)

$$r = \frac{d[NO_2]}{dt} = k_2[N_2O_2][O_2] \qquad ①$$

设该过程符合“平衡假设”，则

$$k_1[NO]^2 = k_{-1}[N_2O_2]$$

$$[N_2O_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2$$

代入①式，有

$$r = k_2[O_2] \times \frac{k_1}{k_{-1}}[NO]^2 = k[NO]^2[O_2] \qquad \left(k = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}\right)$$

(c) $NO + O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_3$

$$NO_3 + NO \xrightarrow{k_2} 2NO_2$$

$$r = \frac{d[NO_2]}{dt} = k_2[NO_3][NO] \qquad ②$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[NO][O_2] - k_{-1}[NO_3] = 0$$

$$[NO_3]=\frac{k_1}{k_{-1}}[NO][O_2]$$

代入②式，有：

$$r=k_2\cdot\frac{k_1}{k_{-1}}[NO][O_2][NO]=k[NO]^2[O_2]\qquad\left(k=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}\right)$$

[题 11] 已知反应$C\longrightarrow B$在一定范围内，其速率常数与温度的关系式为：

$$\lg k/\text{min}^{-1}=-\frac{4000}{T}+7.0\qquad(k\text{ 的单位为 min}^{-1})$$

(1) 求反应的活化能和指前因子 A；

(2) 若反应在 30 秒时 C 反应掉 50%，问反应温度应控制在多少度？

(3) 若此反应为可逆反应：$C\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}B$ ，且正逆反应都是一级，在某一温度时 $k_1=10^{-2}\text{ min}^{-1}$，平衡常数 K=4，如果开始只有 C，其初始浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$，求 30min 后 B 的浓度。

解 (1)将阿累尼乌斯方程式$\lg k=-\frac{E_a}{2.303RT}+\lg A$与本题所给条件$\lg k=-\frac{4000}{T}+7.0$相比较有：

$$E_a=-2.303R(-4000)=76.589\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\lg A=7.0$，故 $\qquad A=10^7$

(2) 求反应的温度关键是求 k 值。从 k 的单位可知该反应为一级反应，其动力学方程为：

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}=\frac{1}{30/60}\ln\frac{1}{1-0.5}=1.386\text{ min}^{-1}$$

$$\lg k=-\frac{4000}{T}+7.0,\quad \lg 1.386=-\frac{4000}{T}+7.0$$

所以 $\qquad T$=583.2K

(3) 求 B 的浓度，设起始时 C 的浓度为 a，则：

$$\mathrm{C} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$t=0$	a	0
$t=t$	$a-x$	x
$t=\infty$	$a-x_e$	x_e

平衡时，
$$\frac{x_e}{a-x_e}=K$$

所以
$$x_e=\frac{aK}{1+K}=\frac{0.01\times 4}{1+4}\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}=0.008\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

又
$$k_1=\frac{x_e}{ta}\ln\frac{x_e}{x_e-x}$$

$$0.01=\frac{0.008}{30\times 0.01}\ln\frac{0.008}{0.008-x}$$

解方程求得：
$$x=0.0025\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$$

[题 12] 已知下列两平行一级反应的速率常数 k 与温度 T 的函数关系为：

$$\mathrm{A}\xrightarrow{k_1}\mathrm{B}\qquad \lg(k_1/s^{-1})=-2000/(T/K)+4$$

$$\mathrm{A}\xrightarrow{k_2}\mathrm{D}\qquad \lg(k_2/s^{-1})=-4000/(T/K)+8$$

(1) 试证明该反应总的活化能 E 与反应 1 和反应 2 的活化能 E_1 和 E_2 的关系为 $E=\dfrac{(k_1E_1+k_2E_2)}{k_1+k_2}$，并计算 400K 时 E 为若干?

(2) 求在 400K 的密闭容器中，$c_{A,0}=0.1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$，反应经过 10s 后 A 剩余的百分数为若干?

解 (1)总反应的速率常数为

$$k_A=k_1+k_2 \quad ①$$

上式对 T 微分可得：

$$\mathrm{d}k_A/\mathrm{d}T=\mathrm{d}k_1/\mathrm{d}T+\mathrm{d}k_2/\mathrm{d}T \quad ②$$

因为
$$\ln k_i = -\frac{E_i}{RT} + B$$
$$\frac{\mathrm{d}\ln k_i}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}k_i}{k_i\mathrm{d}T} = \frac{E_i}{RT^2}$$
$$\frac{\mathrm{d}k_i}{\mathrm{d}T} = \frac{k_i E_i}{RT^2}$$
代入②式，有
$$\frac{k_A E}{RT^2} = \frac{k_1 E_1}{RT^2} + \frac{k_2 E_2}{RT^2} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{RT^2}$$
即
$$k_A E = k_1 E_1 + k_2 E_2$$
代入①式，即有
$$E = (k_1 E_1 + k_2 E_2)/k_A = (k_1 E_1 + k_2 E_2)/(k_1 + k_2)$$
活化能 E 的求算：

要求 E，先要求出 E_1、E_2 和 k_1、k_2，将速率常数与 T 的函数关系和阿累尼乌斯方程式比较有：
$$-\frac{E_1}{2.303RT} = -\frac{2000}{T}, \qquad -\frac{E_2}{2.303RT} = -\frac{4000}{T}$$
$$E_1 = 38.287\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad E_2 = 76.574\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
当 T=400K 时， $\lg(k_1/\text{s}^{-1}) = -2000/400 + 4 = -1.0$

所以
$$k_1 = 0.1\text{s}^{-1}$$
又
$$\lg(k_2/\text{s}^{-1}) = -4000/400 + 8 = -2.0$$
所以
$$k_2 = 0.01\text{s}^{-1}$$
$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2} = \frac{0.1\times 38.287 + 0.01\times 76.574}{0.1 + 0.01}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= 41.768\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
(2) 求 10s 时 A 剩下的百分数：

对该类型的反应，有： $\ln\dfrac{a}{a-x} = (k_1 + k_2)t$

设剩下的百分率为 $1-\alpha$，则 $x = a\cdot\alpha$

所以

$$\ln\frac{a}{a(1-\alpha)}=(k_1+k_2)t$$

$$\ln\frac{1}{1-\alpha}=(k_1+k_2)t$$

$$\ln(1-\alpha)=-(0.1+0.01)\times10=-1.10$$

故

$$1-\alpha=0.3329=33.29\%$$

[题13] 有气相反应：$A(g) \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B(g)+C(g)$，已知在 298K 时，$k_1=0.21s^{-1}$，$k_2=5\times10^{-9}Pa^{-1}\cdot s^{-1}$，当温度升至 310K 时，$k_1$和$k_2$值增加 1 倍，试求：

(1) 298K 时平衡常数 K_p;

(2) 正、逆反应的实验活化能;

(3) 反应的$\Delta_r H_m$；

(4) 在 298K 时，A 的起始压力为 $1p^\ominus$，若使总压力达到 151.99kPa，问需时若干？

解 (1) 求 K_p

$$K_p=\frac{k_1}{k_2}=\frac{0.21}{5\times10^{-9}}=4.2\times10^{7}\,Pa$$

(2) 求$E_{正}$与$E_{逆}$

因为

$$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

对该反应有

$$\ln\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}=\frac{E_{正}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)}=\frac{E_{逆}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

由已知条件知

$$\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}=\frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)}=2$$

故
$$\frac{E_{正}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\frac{E_{逆}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

即
$$E_{正}=E_{逆}$$

$$E_{正}=R\cdot\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\cdot\ln\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)}=(8.314\times\frac{310\times298}{310-298}\cdot\ln 2)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$
$$=44.36\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(3) $$\frac{\mathrm{d}\ln K_p}{\mathrm{d}T}=\frac{\mathrm{d}\ln k_1}{\mathrm{d}T}-\frac{\mathrm{d}\ln k_2}{\mathrm{d}T}=\frac{E_{正}}{RT^2}-\frac{E_{逆}}{RT^2}=\frac{\Delta_r H_m}{RT^2}=0$$

所以
$$\Delta_r H_m=0$$

(4) $$\mathrm{A(g)}\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{B(g)}+\mathrm{C(g)}$$

$$\begin{array}{cccc} t=0 & p^{\ominus} & 0 & 0 \\ t=t & p^{\ominus}-x & x & x \end{array}$$

$$p_{总}=p^{\ominus}+x=151.99\mathrm{kPa},\quad x=50.66\mathrm{kPa}$$

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=k_1(p^{\ominus}-x)-k_2x^2\approx k_1(p^{\ominus}-x)\ (因\ k_2<<k_1)$$

$$\int_0^x\frac{\mathrm{d}x}{p^{\ominus}-x}=\int_0^t k_1\mathrm{d}t$$

$$\ln\frac{p^{\ominus}}{p^{\ominus}-x}=k_1t$$

$$t=\frac{1}{k_1}\ln\frac{p^{\ominus}}{p^{\ominus}-x}=(\frac{1}{0.21}\ln\frac{101.325}{101.325-50.66})\mathrm{s}=3.3\mathrm{s}$$
$$t=3.3\mathrm{s}$$

[题 14] 在 294.20K，一级反应$\mathrm{A}\longrightarrow\mathrm{C}$ 直接进行时，A 的半衰期为 1000min，若温度升高 45.76K，则反应开始 0.1min 后 A 的浓度降到初始浓度的 1/1024，改变反应条件，使该反应分两步进行：$\mathrm{A}\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}\mathrm{A^*}$，$\mathrm{A^*}\xrightarrow{k_2}\mathrm{C}$，已知两步的活化能分别为

E_1=125.52kJ·mol^{-1}，E_{-1}=120.3kJ·mol^{-1} 及 E_2=167.36kJ·mol^{-1}，试计算 500K 时反应是直接进行的速率较快还是分步进行的速率较快？快多少倍？

解　一步反应：

$$k_{294.20\mathrm{K}} = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 1000 = 6.93 \times 10^{-4}\ \mathrm{min}^{-1}$$

$$-\ln(c_{\mathrm{A}} / c_{\mathrm{A}_0}) = kt$$

$$-\ln[\frac{c_{\mathrm{A}_0}/1024}{c_{\mathrm{A}_0}}] = 0.1 \times k_{339.96\mathrm{K}}$$

$$k_{339.96\mathrm{K}} = 69.31\,\mathrm{min}^{-1}$$

$$\ln(k_2 / k_1) = \frac{E_\mathrm{a}(1)}{R}[(T_2 - T_1)/(T_2 \cdot T_1)]$$

$$(E_\mathrm{a}(1)/8.314) \times 45.76/(294.20 \times 339.96)$$

$$= \ln(69.31/6.93 \times 10^{-4}) = 11.51$$

$$E_\mathrm{a}(1) = 209.21\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

分两步时，因 $E_2>E_1$，所以 k_2 为控速步骤，$r=k_2[\mathrm{A}^*]$，又

$$k_1 / k_{-1} = [\mathrm{A}^*]/[\mathrm{A}]$$

$$r = k_2 \cdot (k_1 / k_{-1}) \cdot [\mathrm{A}]$$

$$E_\mathrm{a}(2) = E_2 + E_1 - E_{-1} = 172.58\mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

假定一步和两步的指前因子相等，则

$$r(2)/r(1) = \mathrm{e}^{-[E_\mathrm{a}(2)-E_\mathrm{a}(1)]/RT} = \mathrm{e}^{-(172.58-209.21)\times 10^3/8.314\times 500} = 6712$$

计算结果表明分步进行要比直接进行快得多。本题结果说明，加入催化剂之所以能加快反应，主要是由于改变了反应历程，从而减小活化能。

[题 15]　反应 $\mathrm{N_2O_5(1) + NO(2) \longrightarrow 3NO_2(3)}$在 298.15K 时进行反应。第一次实验：$p_{1,0} = 1.33 \times 10^2\ \mathrm{Pa}$，$p_{2,0}$ = 1.33×10^4Pa，作 $\lg p_1$-t 图为一直线，由斜率得 $t_{1/2}$=2h；第二次实验，$p_{1,0}=p_{2,0}=$ 6.67×10^3Pa，测得不同时刻总压力的数据如下：

t/h	0	1	2
$p_t/10^4$Pa	1.33	1.53	1.67

(1) 假设实验速率方程为 $r = kp_1^x p_2^y$，试求 x、y，并计算 k 值。

(2) 设想该反应的历程为：

$$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NO_2 + NO_3 \text{，} \quad NO + NO_3 \xrightarrow{k_2} 2NO_2$$

请用稳态法推导速率方程。

(3) 当 $p_{1,0} = 1.33 \times 10^4$ Pa，$p_{2,0} = 1.33 \times 10^2$ Pa 时，NO 反应掉一半所需的时间为多少？

解 (1)
$$-\frac{dp_1}{dt} = kp_1^x p_2^y$$

由题意可知，在第一次实验时 $p_2 >> p_1$，故

$$-\frac{dp_1}{dt} = k'p_1^x$$

又因 $\lg p_1 - t$ 图为一直线，说明具有一级反应的特点，所以 $x=1$。

要求 y，需用第二次实验的数据，因第二次实验时 $p_{1,0}=p_{2,0}$，所以

$$r = kp_1^x p_2^y = kp_1^{x+y} = kp_1^n$$

根据所给条件，可用反应衰期与反应物浓度之间的关系来求反应级数：

	N_2O_5 +	NO $\longrightarrow$	$3NO_2$	总压
$t=0$	$p_{1,0}$	$p_{2,0}$	$p_{3,0}$	$p_0 = p_{1,0} + p_{2,0} + p_{3,0}$
$t=t$	$p_{1,0}-x$	$p_{2,0}-x$	$p_{3,0}+3x$	$p_t = p_{1,0} + p_{2,0} + p_{3,0} + x$
$t=\infty$	0	$p_{2,0}-p_{1,0}$	$p_{3,0}+3p_{1,0}$	$p_\infty = 2p_{1,0} + p_{2,0} + p_{3,0}$

即
$$\frac{p_\infty - p_t}{p_\infty - p_0} = \frac{p_{1,0} - x}{p_{1,0}} = N_2O_5\text{反应剩余的分数}$$

当 $p_{1,0}=p_{2,0}$，$p_{3,0}=0$ 时，$p_\infty = 3p_{1,0} = 2.00 \times 10^4$ Pa

t=1h 时，反应剩余百分数 $= \dfrac{(2.00-1.53)\times 10^4}{(2.00-1.33)\times 10^4} = 70.1\%$

t=2h 时，以 t=1h 时的压力作为起始压力，则

$$\text{反应剩余百分数} = \frac{(2.00-.167)\times 10^4}{(2.00-1.53)\times 10^4} = 70.2\%$$

计算结果说明，反应衰期与反应物的起始浓度无关，表明为一级反应，即

$$n=1, \quad n=x+y=1,$$

因 $x=1$　所以 $y=0$。

(2) 对 NO_3 用稳态法处理。

$$r = k_1 p_1 - k_{-1} p_3 p_{NO_3} + k_2 p_2 p_{NO_3}$$

若第二步为决速步骤，则　$r = k_2 p_2 p_{NO_3}$

$$\frac{dp_{NO_3}}{dt} = k_1 p_1 - k_{-1} p_3 p_{NO_3} - k_2 p_2 p_{NO_3} = 0$$

所以

$$p_{NO_3} = \frac{k_1 p_1}{k_{-1} p_3 + k_2 p_2}$$

$$r = k_2 p_2 \bullet \frac{k_1 p_1}{k_{-1} p_3 + k_2 p_2}$$

实验结果表明，r 只与 p_1 的浓度有关，故 $k_{-1}p_3 << k_2 p_2$，所以 $r = k_2 p_2 k_1 p_1 /(k_2 p_2) = k_1 p_1 = kp_1$

(3) 对于一级反应，有　$\ln \dfrac{p_{1,0}}{p_{1,0} - x} = kt$

因

$$\frac{p_{1,0}}{p_{1,0} - x} = \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t}$$

所以

$$\ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t} = kt$$

将已知数据代入上式，求得

$$k = 9.83\times 10^{-5}\,\text{s}^{-1}$$

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{p_{1,0}}{p_{1,0}-x}=\frac{1}{9.83\times10^{-5}}\ln\frac{1.33\times10^{4}}{1.33\times10^{4}-\frac{1}{2}\times1.33\times10^{2}}\text{s}=51\,\text{s}$$

习 题 精 粹

1．填空题

(1) 恒容化学反应 $aA+bB\longrightarrow gG+hH$ 的各物质的速率常数分别为 k_A，k_B，k_G，k_H，它们之间的关系是__________。

(2) 某放射性元素的半衰期为 5d，则 15d 后所剩下的同位素为原来的__________。

(3) 连续反应 $A\xrightarrow{k_1}B\xrightarrow{k_2}D$，$k_1$ 与 k_2 随温度变化的关系为：

$$\ln(k_1/\text{s}^{-1})=-\frac{2000}{T/\text{K}}+4,\quad \ln(k_2/\text{s}^{-1})=-\frac{4000}{T/\text{K}}+8$$

则 E_1 为__________，E_2 为__________，1000K 时经__________秒中间产物 B 的浓度最大，中间产物最大浓度 $c_{B,m}$=______$c_{A,0}$。

(4) 某反应物反应掉 8/9 时所需要的时间是反应掉 2/3 时所需要时间的 2 倍，则该反应为__________级反应。

(5) 对于反应 $A\longrightarrow Y$，如果反应物 A 的浓度减小一半，A 的半衰期也缩短一半，则该反应的级数为__________。

(6) 在一定温度下，液相反应 $A+2B\longrightarrow D$ 的速率常数 $k_A=42.5\,\text{min}^{-1}$，若 c_A 从 2.0mol・dm^{-3}变到 0.50 mol・dm^{-3}所需要的时间为 t_1，从 0.40 mol・dm^{-3}变到 0.10 mol・dm^{-3}所需要的时间为 t_2，则 t_2/t_1=__________。

(7) 反应机理为 $A\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}B\xrightarrow{k_2}D$ 的反应开始时只有 A，经过时间 t，A、B、D 三种物质的量浓度分别为 c_A、c_B、c_D。则此反应的速率方程 dc_B/dt =________，$-dc_A/dt$ =________。

(8) 在 25°C 的水溶液中，分别发生下列反应：

① $A \longrightarrow C + D$ 为一级反应，$t_{1/2,\ A}$ 为半衰期；

② $2B \longrightarrow L + M$ 为二级反应，$t_{1/2,\ B}$ 为半衰期。

已知 A 和 B 的初始浓度之比 $c_{A,0}/c_{B,0}=2$，反应系统中无其它反应发生。当反应①进行的时间为 $t_1=2\ t_{1/2,A}$，反应②进行的时间为 $t_2=2\ t_{1/2,\ B}$ 时，A、B 的物质的量浓度 c_A 和 c_B 之间的关系为________。

(9) 测得 18°C 时反应 β-葡萄糖 $\rightleftharpoons$ α-葡萄糖的(k_1+k_{-1}) 为 0.0116min^{-1}，已知反应的平衡常数为 0.557，则 k_1 为________，k_{-1} 为________。

(10) 两个 H• 与 M 粒子同时相碰撞，发生下列反应：

$$H\bullet + H\bullet + M \longrightarrow H_2(g) + M$$

此反应的活化能 E_a 为________(填入>0、<0、=0、不确定)。

(11) 某一级反应，在一定温度下，反应进行了 10min 后，反应物反应掉 30%，则反应物反应掉 50%时所需要的时间为________。

(12) 根据质量作用定律写出基元反应 $2Cl + M \longrightarrow Cl_2 + M$ 的反应速率表达式(试用各种物质分别表示)________。

(13) 某反应物消耗掉 50%和 75%所需要的时间分别为 $t_{1/2}$ 和 $t_{3/4}$，若反应分别为一、二、三级反应，则 $t_{1/2}$：$t_{3/4}$ 的值分别为________、________、________。

(14) 对于一级反应，当反应物反应掉 $\frac{1}{n}$ 时所需的时间为________。

2．对反应 $2A_3(g) \xrightarrow[E_a]{k} 3A_2(g)$，有人提出如下机理：

$$A_3(g) \underset{k_{-1},E_{-1}}{\overset{k_1,E_1}{\rightleftharpoons}} A_2(g)+A(g)\ ,\quad A_3(g) + A(g) \xrightarrow[E_2]{k_2} 2A_2(g)$$

已知：$k_1 = 4.60\times10^{15}\,\mathrm{s^{-1}}\cdot\exp(-1.00\times10^5\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}/RT)$

$$k_{-1} = 6.00\times10^{10}\,\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}\cdot\exp(-2.51\times10^3\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}/RT)$$

$$k_2 = 2.96\times10^9\,\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}\cdot\exp(-2.51\times10^4\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}/RT)$$

上述速率常数均是以 A_2 的反应速率表示的速率常数。(1) 分别计算 T=300K 时的 k_1、k_{-1} 及 k_2。(2) 由所给的机理推导出上述反应的速率方程。(3) 推导出反应的表观活化能 E_a 与各基元反应的活化能的关系。

3．298K 时，对气相反应 $A(g)+B(g)\longrightarrow P(g)$ 进行动力学研究。第一次实验取 $p_{A,0}=1.00\times10^2\,\mathrm{Pa}$，$p_{B,0}=1.00\times10^4\,\mathrm{Pa}$，依据所测数据，以 $\ln p_A$ 对 t 作图得一直线，并知 A 反应掉一半时需用时间为 10s，第二次实验取 $p_{A,0}=p_{B,0}=5.00\times10^3\,\mathrm{Pa}$，以 $\ln p_A$ 对 t 作图也得一直线。(1) 已知该反应的速率方程形式为 $r'=k_p p_A^{\alpha} p_B^{\beta}$，求 α,β 及 k_p 值；(2) 第三次实验取 $p_{A,0}$= 1.00 × 10^{4}Pa，$p_{B,0}=1.00\times10^2$Pa，预计反应掉一半时所需时间为多少秒？

4．假定 $2NO+O_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2NO_2$ 的正、逆向反应都是基元反应；正、逆向速率常数分别为 k_1 和 k_{-1}，实验测得下列数据：

T/K	600	645
$k_1/\mathrm{mol^{-2}\cdot dm^6\cdot min^{-1}}$	6.63×10^5	6.52×10^5
$k_{-1}/\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot min^{-1}}$	8.39	40.7

试求：(1) 600K 及 645K 时反应的平衡常数 K_c；(2) 正向反应 $\Delta_r U_m$ 及 $\Delta_r H_m$；(3) 正、逆向反应活化能 E_+及 E_-；(4) 判断原假定是否正确。

5．一级反应 $C_6H_5N_2Cl$ 在水溶液中的分解按下式进行：

$$C_6H_5N_2Cl(aq)\longrightarrow C_6H_5Cl(aq)+N_2(g)$$

在反应过程中，用量气管测量所释放出的 N_2 的体积。假设 t 时刻体积为 V，$t=\infty$时体积为 V_∞，试证明：

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{V_\infty}{V_\infty-V}$$

6．叔戊烷基碘在乙醇水溶液中水解：

$$t\text{-}C_5H_{11}I+H_2O \longrightarrow t\text{-}C_5H_{11}OH+H^++I^-$$

随着反应的进行，离子的浓度增大，反应体系的电导也增大。测得不同时刻反应体系的电导 G 值如下所列：

t/min	0.0	1.5	4.5	9.0	16.0	22.0	∞
$G/10^{-3}\cdot$ s	0.39	1.78	4.09	6.32	8.36	9.34	10.50

(1) 证明此反应为一级反应；(2) 求实验温度下的速率常数。

7．某气相 1—2 型对峙反应为 $A(g)\underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}}B(g)+C(g)$ ，298K 时，k_1=0.20s^{-1}，$k_{-1}=5.0\times10^{-9}\,Pa^{-1}\cdot s^{-1}$，当温度升高到 310K 时，$k_1$ 和 k_{-1} 均增大一倍，试求算：(1) 该反应在 298K 时的 $K^\ominus$；(2) 正、逆向反应的活化能；(3) 总反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$；(4) 298K 时，若反应物 A 的起始压力 $p_{A,0}=1.0\times10^5\,Pa$ ，则当总压力达到 $1.5\times10^5\,Pa$ 时需要多少时间？

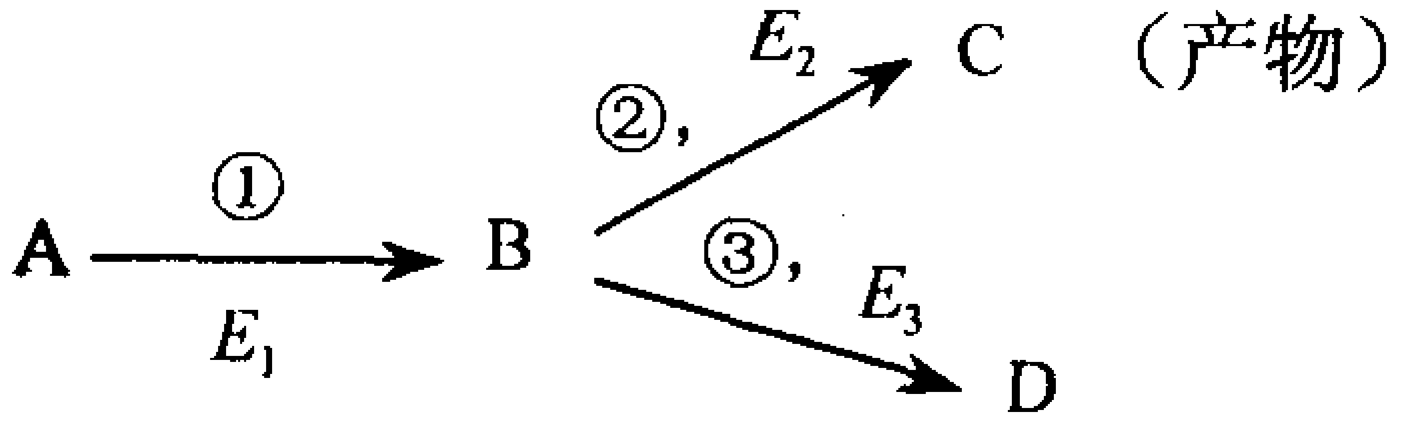
8．(1) 某溶液中含有 NaOH 和 $CH_3COOC_2H_5$，浓度均为 0.01mol · dm^3，设为二级反应，在 298K 时，10min 内有 39%的 $CH_3COOC_2H_5$ 分解，而在 308K 时，10min 内分解 55%，粗略估计 288K 时，10min 内能分解多少？(2) 用对数公式计算 293K 时，若有 50%的 $CH_3COOC_2H_5$ 分解需时若干？

9．在一个反应中，若定义完成初始浓度的某一分数 $\alpha\,(\frac{1}{2},\frac{1}{3},\cdots,<1)$ 所需时间 t_α 为该组分的分数寿期，对于速率方程 $r=k_n[A]^n$ ，请证明分数寿期有如下关系：

$$n\neq1 \qquad \ln t_\alpha=\ln\frac{(1-\alpha)^{1-n}-1}{(n-1)k_n}-(n-1)\ln[A]_0$$

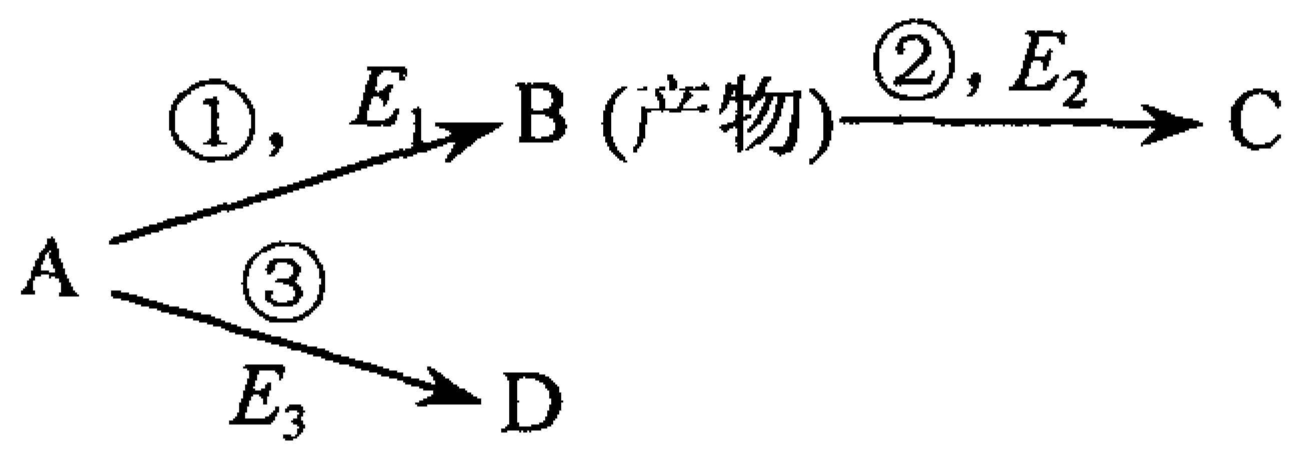
$n=1$ $\qquad\qquad t_\alpha=-\dfrac{\ln(1-\alpha)}{k_1}$

10．试分析，对于下列反应，原则上是温度高有利还是温度低有利?

(1) 

(a) 若 $E_2>E_3$

(b) 若 $E_2<E_3$

(2) 

(a) 若 $E_1>E_2, E_1>E_3$

(b) 若 $E_2>E_1>E_3$

(c) 若 $E_1<E_2, E_1<E_3$

(d) 若 $E_2<E_1<E_3$

习题精粹解答

1．(1) $\dfrac{k_A}{a}=\dfrac{k_B}{b}=\dfrac{k_G}{g}=\dfrac{k_H}{h}$ $\qquad$ (2) $\dfrac{1}{8}$

(3) $E_1=16.628\text{kJ·mol}^{-1}$； $E_2=33.256\text{kJ·mol}^{-1}$； $t=0.042\text{s}$；$c_{B,m}=0.099c_{A,0}$

(4) 1 级 $\qquad$ (5) 零级 $\qquad$ (6) $t_2/t_1=1$

(7) $\dfrac{dc_B}{dt}=k_1c_A-k_{-1}c_B-k_2c_B$； $-\dfrac{dc_A}{dt}=k_1c_A-k_{-1}c_B$

(8) $c_A=1.5c_B$ $\qquad$ (9) $k_1=0.00415\text{min}^{-1}$； $k_{-1}=0.00745\text{min}^{-1}$

(10) 0 $\qquad$ (11) 19.43min

(12) $r=-\dfrac{1}{2}\dfrac{d[Cl]}{dt}=-\dfrac{d[M]}{dt}=\dfrac{d[Cl_2]}{dt}=\dfrac{d[M]}{dt}=k[Cl]^2[M]$

(13) 1：2；1：3；1：5 $\qquad$ (14) $t=\dfrac{1}{k_1}\ln\dfrac{n}{n-1}$

2．(1)根据已知条件，将 T=300K 分别代入 k_1、k_{-1}、k_2 的表

达式，求得$k_1 = 1.78\times10^{-2}\,\text{s}^{-1}$， $k_{-1} = 2.19\times10^{10}\,\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$，$k_2 = 1.26\times10^5\,\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$。

(2) 由 $A_3(g) \underset{k_{-1}, E_{-1}}{\overset{k_1, E_1}{\rightleftharpoons}} A_2(g)+A(g)$ ， $A_3(g) + A(g) \xrightarrow[E_2]{k_2} 2A_2(g)$

知
$$\frac{dc_{A_2}}{dt} = k_1 c_{A_3} - k_{-1} c_{A_2} c_A + k_2 c_{A_3} c_A$$

$$\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_{A_3} - k_{-1} c_{A_2} c_A - \frac{1}{2} k_2 c_{A_3} c_A = 0$$

$$c_A = k_1 c_{A_3} / (k_{-1} c_{A_2} + \frac{1}{2} k_2 c_{A_3})$$

$$\frac{dc_{A_2}}{dt} = k_1 c_{A_3} + (k_2 c_{A_3} - k_{-1} c_{A_2}) \cdot k_1 c_{A_3} / (k_{-1} c_{A_2} + \frac{1}{2} k_2 c_{A_3})$$

$$\frac{dc_{A_2}}{dt} = \frac{\frac{3}{2} k_1 k_2 c_{A_3}^2}{k_{-1} c_{A_2} + \frac{1}{2} k_2 c_{A_3}}$$

因 $k_{-1} >> k_2$，所以$k_{-1} c_{A_2} >> \frac{1}{2} k_2 c_{A_3}$，故

$$\frac{dc_{A_2}}{dt} = \frac{3}{2} \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{c_{A_3}^2}{c_{A_2}} = k_{A_2} \frac{c_{A_3}^2}{c_{A_2}}$$

(3) $k_{A_3} = \frac{2}{3} k_{A_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$

所以
$$E_a = E_1 + E_2 - E_{-1}$$

3．(1) 第一次实验中 $p_B >> p_A$，故速率方程可化为：

$$r' = k_p p_A^\alpha p_B^\beta = k'_p p_A^\alpha \qquad (k'_p = k_p p_B^\beta)$$

因$\ln p_A$ - t图呈线性关系，是一级反应的特征，所以$\alpha = 1$。

$$k'_p = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{10}\,\text{s}^{-1} = 6.93\times10^{-2}\,\text{s}^{-1}$$

第二次实验 $p_{A,0} = p_{B,0}$，故 $p_A = p_B$ 即

$$r' = k_p p_A p_B^\beta = k_p p_A^{\beta+1}$$

因 $\ln p_A - t$ 图仍呈线性关系，仍为一级反应，故

$$\beta + 1 = 1,\ \beta = 0$$

$$k'_p = k_p p_B^\beta,\quad k_p = \frac{k'_p}{p_B^\beta} = k'_p = 6.93\times10^{-2}\text{s}^{-1}$$

(2) 对第三次实验，根据方程式有 A、B 耗量应相同，当 B 耗掉一半时 A 余有 $p_A = 9.95\times10^3\text{Pa}$，由

$$t = \frac{1}{k_p}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A} = \frac{1}{6.93\times10^{-2}}\ln\frac{1.00\times10^4}{9.95\times10^3}\text{s} = 0.072\text{ s}$$

或：因 $p_A >> p_B$ 则 $r' = -\dfrac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}t} = k_p p_{A,0} = k''_p$

$$t = \frac{p_{B,0}}{2k''_p} = \frac{p_{B,0}}{2k_p p_{A,0}} = 0.072\text{s}$$

4．(1) 根据假设，正、逆向反应都是基元反应，则

$$r_+ = k_1[\text{NO}]^2[\text{O}_2],\qquad r_- = k_{-1}[\text{NO}_2]^2$$

平衡时 $r_+ = r_-$，则 $K_c = \dfrac{k_1}{k_{-1}} = \dfrac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$

所以 $$K_c(600\text{K}) = \frac{k_1(600\text{K})}{k_{-1}(600\text{K})} = \frac{6.63\times10^5}{8.39}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

$$= 7.90\times10^4\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

$$K_c(645\text{K}) = \frac{6.25\times10^5}{40.7}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3 = 1.60\times10^4\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

(2) 根据热力学的结论，平衡常数 K_c 与温度的关系为：

$$\frac{\mathrm{d}\ln(K_c/[K_c])}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r U_m}{RT^2}$$

$$\ln\frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r U_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

代入有关数据得：$\Delta_r U_m = -114\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + (\Delta\nu)RT = \Delta_r U_m - RT$$

所以，
$$\ln\frac{K_c(T_2)}{K_c(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right) + \ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta_r H_m = -119\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3)
$$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{k_1(T_2)}{k_1(T_1)} = \frac{E_+}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_+ = -1.20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

同理
$$E_- = 113\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4) 对于基元反应，$E_a = \overline{E}^* - \overline{E}$，即基元反应的活化能一定大于零。本题解得 $E_+<0$，说明正向反应不是基元反应，即该反应不为基元反应。故假设不正确。

5．当 $t=\infty$ 时，反应物完全分解，故

$$c_0 \propto V_\infty，\quad 或 \quad c_0 = k'V_\infty$$

$$c \propto (V_\infty - V)，\quad 或 \quad c = k'(V_\infty - V)$$

对于一级反应
$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{c_0}{c} = \frac{1}{t}\ln\frac{V_\infty}{V_\infty - V}$$

6. $t\text{-}C_5H_{11}I + H_2O \longrightarrow t\text{-}C_5H_{11}OH + H^+ + I^-$

$t=0$	G_0	a	0	
$t=t$	G_t	$a-x$	x	$x\propto(G_t-G_0)$
$t=\infty$	G_∞	0	a	$a\propto(G_\infty-G_0)$

由 $\ln\dfrac{a-x}{a} = -kt$ 可得 $\ln\left(\dfrac{G_\infty - G_t}{G_\infty - G_0}\right) = -kt$

(1) 以 $\ln(G_\infty - G_t)$ 对 t 作图得一直线，故为一级反应。

(2) 直线的斜率为 $-9.8\times10^{-2}\ \text{min}^{-1}$，所以 $k = 9.8\times10^{-2}\ \text{min}^{-1}$

或利用 $k = \dfrac{1}{t}\ln\dfrac{G_\infty - G_0}{G_\infty - G_t}$ 求出 k。

7．(1) 由 k_{-1} 的单位可知，速率常数不是 k_c，而是 k_p。

$$K_p = \frac{k_{\cdot}}{k_{-1}} = \left(\frac{0.20}{5.0\times10^{-9}}\right)\text{Pa} = 4.0\times10^{7}\,\text{Pa}$$

$$K^{\Theta} = K_p(P^{\Theta})^{-\Delta\nu} = 395$$

(2) 当 T 由 298K 升高到 310K 时，k_1 和 k_{-1} 均增大一倍，即

$$E_{+} = E_{-} = \frac{RT_2T_1}{T_2 - T_1}\ln 2 = 44.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(3)
$$\frac{\text{d}\ln K^{\Theta}}{\text{d}T} = \frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{RT^2}$$

将 $K^{\Theta} = \frac{k_1}{k_{-1}}(p^{\Theta})^{-\Delta\nu}$ 代入其中，有

$$\frac{\text{d}\ln K^{\Theta}}{\text{d}T} = \frac{E_{+}}{RT^2} - \frac{E_{-}}{RT^2}$$

所以
$$\Delta_r H_m^{\Theta} = 0$$

(4) 反应 $\quad A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$

	A(g)	B(g)	C(g)
$t=0$	p_0	0	0
$t=t$	p_0-p	p	p

$$p_{总} = p_0 + p \qquad p = 5\times10^{4}\,\text{Pa}$$

$$\frac{\text{d}p}{\text{d}t} = k_1 p_\text{A} - k_{-1}p_\text{B}p_\text{C} = k_1(p_0 - p) - k_{-1}p^2 = k_1 p_0 - (k_1 + k_{-1}p)p$$

由于在 t 时刻 $k_{-1} \ll k_1$，所以 $k_1 + k_{-1}p \approx k_1$，即

$$\frac{\text{d}p}{\text{d}t} = k_1(p_0 - p)\text{，}\quad t = \frac{1}{k_1}\ln\frac{p_0}{p_0 - p} = 3.47\text{s}$$

8．(1) 因为二级反应，故 $\frac{x}{a(a-x)} = kt$

代入有关数据求得

$$k(298\text{K}) = 6.4\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\text{，}$$

$$k(308\text{K}) = 12.2\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

$$\frac{k(308\text{K})}{k(298\text{K})}=1.91\,,\quad \frac{k(298\text{K})}{k(288\text{K})}=1.91$$

$$k(288\text{K})=3.35\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

求得分解百分数为 25.2%。

(2) 由
$$\ln\frac{k(T_2)}{k(T_1)}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

求得
$$k(293\text{K})=4.55\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

则所需要的时间为 22min。

9.
$$r=-\frac{\mathrm{d}[\text{A}]}{\mathrm{d}t}=k_n[\text{A}]^n \tag{1}$$

$n\neq1$时，对(1)式积分可得

$$\frac{[\text{A}]^{1-n}-[\text{A}]_0^{1-n}}{1-n}=-k_nt \tag{2}$$

$$\left(\frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0}\right)^{1-n}=1+[\text{A}]_0^{n-1}\cdot(n-1)k_nt \tag{3}$$

根据分数寿期定义$\frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0}=1-\alpha$，并代入(3)式，得

$$\frac{(1-\alpha)^{1-n}-1}{(n-1)k_n}=[\text{A}]_0^{n-1}t_\alpha$$

$$\ln t_\alpha=\ln\frac{(1-\alpha)^{1-n}-1}{(n-1)k_n}-(n-1)[\text{A}]_0^{n-1}t_\alpha$$

n=1 时，对(1)式积分可得

$$\ln\frac{[\text{A}]}{[\text{A}]_0}=-k_1t\,,\quad 即\quad t_\alpha=-\frac{\ln(1-\alpha)}{k_1}$$

10. (1) (a) 高温　(b) 低温

(2) (a) 高温　(b) 适中　(c) 低温　(d) 适中

第十二章　反应速率理论及特殊反应动力学

知识要点

1. 碰撞理论

碰撞理论是根据气体分子运动论，把气相中的双分子反应看成是两个分子激烈碰撞结果的反应速率理论。

(1) 碰撞理论的基本要点

① 参加反应的分子为刚性球体。

② 两个反应物分子发生反应必须首先进行碰撞。

③ 只有能量超过一定值的反应物分子(活化分子)间的碰撞才能导致反应。

依碰撞理论可知，活化分子在单位体积、单位时间内的碰撞次数就是反应速率 r:

$$r = -\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = Zq$$

若用 Z_{AB} 和 Z_{AA} 分别表示不同种和同种分子的碰撞频率，则

$$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2 L^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}[A][B]$$

$$Z_{AA} = 2\pi d_{AA}^2 L^2 \sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}[A]^2$$

且有

$$q = e^{-E_c/RT}$$

$$E_c = \varepsilon_c L$$

$$E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$$

式中 q 是活化分子分数；E_c 是碰撞理论中的活化能；ε_c 是反应阈能；E_a 是表观活化能。

速率常数 k 可通过下式计算：

$$k_{\mathrm{SCT}}(T) = \pi d_{\mathrm{AB}}^2 L\sqrt{\frac{8RT}{\pi \mu}}\exp(-E_c / RT)$$

$$k_{\mathrm{SCT}}(T) = 2\pi d_{\mathrm{AA}}^2 L\sqrt{\frac{RT}{\pi M_{\mathrm{A}}}}\exp(-E_c / RT)$$

一般 $$E_c >> \frac{1}{2}RT, \quad E_a \approx E_c$$

(2) 碰撞理论的局限性

碰撞理论能较好地用于气体反应，能解释反应速率的指数定律，能赋予阿累尼乌斯经验公式中各项明确的物理意义。但也有着很大的局限性，主要表现在两个方面：

① 根据碰撞理论计算 k 时，需要知道 E_c，而碰撞理论本身却不能预言 E_c 的大小，必须通过阿累尼乌斯公式求 E_c。

② 该理论的“硬球”假设过于粗糙。因此，只有分子结构比较简单的反应，理论计算才能与实验值较好地吻合，对复杂反应二者的差别甚大，需引进概率因子 P 进行校正。P 的变化幅度在 $1\sim10^{-9}$ 范围内，且无十分适当的解释。

2. 过渡态理论

(1) 过渡态理论基本要点

① 当两个具有足够能量的反应物分子相互接近时，分子的价键要经过重排，能量重新分配，形成一种介于反应物和产物之间的以一定构型存在的过渡状态——活化络合物。

② 形成过渡态需要一定的活化能，使活化络合物与反应物分子之间建立化学平衡。总反应速率由活化络合物转变成产物的速率决定。

③ 反应物分子之间相互作用的势能是分子间相对位置的函数。在由反应物转变成产物的过程中，体系的势能不断变化，活化络合物处在势能面的马鞍点上。

(2) 速率常数 k 的求算

① 用统计热力学方法：

$$k=\frac{k_B T}{h}\cdot\frac{f^{\neq'}}{\prod_B f_B}\exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right)$$

② 用热力学方法：

$$\begin{aligned}k&=\frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp(-\frac{\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}}{RT})\\&=\frac{k_B T}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}}{RT}\right)\end{aligned}$$

$$E_a=E_0+mRT\text{ ，}\quad E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+(1-\sum_B\nu_B^{\neq})RT$$

$\sum_B \nu_B^{\neq}$ 是反应物形成活化络合物时气态物质系数的代数和。

过渡态理论将反应物分子的微观结构与反应速率联系起来，在利用统计力学和量子力学结果的基础上，提供了从理论上求算活化能和活化熵的可能性，目前已得到广泛应用。但活化络合物的结构不易确定，计算过于复杂，另外假设还不甚合理。

3．单分子反应理论

(1) 单分子反应理论的基本要点

① 单分子反应是分子通过相同分子间的碰撞获得能量而得到活化，变成活化分子的。

② 活化分子并不立即分解，它需要一个分子内部能量的传递过程，以便把能量集中到破裂的键上去。因此，在碰撞之后与进行反应之间出现一段时间的停滞。

③ 活化分子可能经过反应变成产物，也可能经过消活化变成普通的反应物分子。

(2) 反应机理

$$① \quad A + A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A^* + A$$

$$② \quad A^* \xrightarrow{k_2} P$$

单分子反应理论对单分子反应中出现的不同反应级数等作了比较合理的解释。

4. 溶液中的反应

溶液中的反应比气相反应要复杂得多，在研究溶液中溶质分子间的反应时，必须考虑反应组分与溶剂间的相互作用，以及它们在溶剂中扩散所产生的影响。溶剂对反应速率的影响可归纳为：

① 溶剂介电常数的影响。介电常数比较大的溶剂不利于离子间的化合。

② 溶剂极性的影响。极性大的溶剂加速了反应物极性比产物极性小的反应。

③ 溶剂化的影响。因溶剂化生成不稳定的中间化合物，使反应的活化能降低，故可加速反应；反之亦然。

④ 离子强度的影响。原盐效应，对稀溶液中的反应，有：

$$\lg\frac{k}{k_0} = 2z_A z_B A\sqrt{I}$$

5. 光化学反应

光化学反应是指由于光的作用而发生的化学反应。

(1) 光化学反应规律

① 光化学第一定律：只有被反应系统所吸收的光才能有效地产生光化学反应。

② 光化学第二定律：在反应的初始阶段，系统吸收一个光量子就能活化一个分子。

③ 光化学反应过程：$A \xrightarrow{h\nu} A^* \longrightarrow B$

光化学反应速率：　　$r = kI_a$

④ 光化学反应平衡：在对峙反应中，只要一个方向是光化学反应，则其平衡就称为光化学平衡。

$$2A \underset{\text{热反应}}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} A_2$$

$$r_+ = k_1 I_a, \quad r_- = k_{-1}[A_2], \quad [A_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} I_a$$

(2) 光化学反应的特点

① 光化学反应中，反应物分子的活化是通过吸收光量子而实现的。

② 光化学反应的速率及平衡组成与吸收光强度有关，而与反应物浓度无关。

③ 温度对光化学反应几乎没有影响。

④ 光化学反应能进行 $\Delta_r G_m > 0$ 的反应。

$$\text{量子产率} \ \Phi = \frac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收的光量子数}} \quad \text{或} \quad \Phi = \frac{r}{I_a}$$

(3) 光敏反应

有些物质本身不能直接吸收某些波长的光而发生光化学反应，但体系中若有另一种物质能吸收这些波长的光，然后把能量传给反应物使其活化而反应，吸光物质自身不发生化学变化，这样的反应是光敏反应。

6．快速反应

对单分子反应来说，速率常数 k 极限可达 10^{12}~$10^{14}s^{-1}$，对双分子反应来说，k 值可达到 $10^{11}mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$。传统测量反应速率的物理化学方法不能测量如此快速的反应，要求用特殊的测量方法。

弛豫是指一个平衡体系因受外来因素的快速扰动而偏离平衡位置，在新条件下趋向新平衡的过程。弛豫法包括快速扰动方法和快速监测扰动后的不平衡态趋近于新平衡的速度或时间。弛豫

时间(τ) 为当体系的浓度与新平衡浓度之差(Δx) 达到原平衡浓度与新平衡浓度的最大偏离值(Δx_0) 的 1/e(36.79%) 时所需的时间。

7．催化反应

(1) 催化反应的特点

① 催化剂不能改变反应的方向和限度。

② 催化剂参与化学反应，改变反应的活化能。如果催化剂使反应的活化能降低，则加速反应。

③ 催化剂具有特殊的选择性。

(2) 催化反应的机理和速率

① 均相催化反应。

最简单的均相催化反应机理为：

$$\text{S (反应物)} + \text{C (催化剂)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{x(中间体)} \xrightarrow{k_2} R\text{(产物)} + \text{C}$$

$$\text{反应速率：}\ r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}[\text{S}][\text{C}]$$

均相催化反应的速率不仅与反应物的浓度有关，还与催化剂的浓度有关。

② 复相催化反应。

一种反应物分子在固体催化剂表面发生反应(复相催化反应)的机理：

$$\text{A（反应物）} + \text{S—} \rightleftharpoons \text{S—A} \quad \text{(吸附平衡)}$$

$$\text{S—A} \longrightarrow \text{X(产物)} + \text{S—}$$

$$\text{反应速率：}\ r = k\frac{bp_{\text{A}}}{1 + bp_{\text{A}}}$$

两种反应物分子在固体催化剂表面发生反应的机理为：

$$\text{A} + \text{B} + \text{—S—S—} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{A—S—S—B}$$

$$A—S—S—B \longrightarrow X + —S—S—$$

反应速率： $$r=\frac{kb_A b_B p_A p_B}{(1+b_B p_B+b_A p_A)^2}$$

③ 酶催化反应。

酶催化反应中最简单的一种催化反应机理为：

$$\text{S(反应物)} + \text{E(酶)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{ES(中间体)} \xrightarrow{k_2} \text{E} + \text{P(产物)}$$

反应速率： $r=\dfrac{r_m[S]}{K_M+[S]}$ 或 $\dfrac{1}{r}=\dfrac{K_M}{r_m}\cdot\dfrac{1}{[S]}+\dfrac{1}{r_m}$

$$K_M=\frac{k_2+k_{-1}}{k_1} \qquad r_m=k_2[E]。$$

式中，r_m为最大反应速率；K_M为米氏常数。

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 光化学反应的初级反应速率一般只与__________有关，与__________无关，所以光化学反应是__________反应。

(2) 气相有效分子碰撞理论的基本观点是____________。

(3) 阿累尼乌斯活化能是__________。

(4) 提出米氏常数的优点在于__________。

(5) 根据过渡态理论，写出两个单原子分子化合物合成线性分子的$K_c^{\neq}$的表达式__________。

(6) 通过分子束实验所求出的阈能与温度________关。

(7) 根据活化络合物理论，液相分子重排反应之活化能E_a和活化焓$\Delta_r H_m^{\neq}$之间的关系是__________。

(8) 阈能E_c的物理意义是__________，它与阿累尼乌斯经验活化能E_a在数值上的关系是___________。

(9) 弛豫时间是__________。

(10) 对下述反应，若增加溶液中的离子强度，则对反应的速率常数的影响分别是①_______，②_______，③_______(填入增大、减小或不变)。

① $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$

② $NH_4^+ + CNO^- \longrightarrow CO(NH_2)_2$

③ $S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

(11) 量子产率__________。

(12) 如果碰撞理论正确，则双分子气相反应的指前因子的数量级应是__________。

(13) 乙酰胆碱溴化物水解被酶催化，研究证明该催化反应符合 Michealis-Menten 历程，实验测定了不同温度下 K_M 值，今取其中两组数据：

T/K	$K_M \times 10^4/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$
298.2	3.75
308.2	3.05

当 $k_2 << k_{-1}$ 时，$K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1 = k_{-1}/k_1$，可表示酶与底物结合的离解常数($ES \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E+S$)，则该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$=________，

$\Delta_r H_m^\ominus$=_______，$\Delta_r S_m^\ominus$=_______。

(14) 用汞灯照射溶解在 CCl_4 溶液中的氯气和正庚烷，由于 Cl_2 吸收了 $I_a(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ 的辐射而引起链反应：

$$Cl_2 + h\nu \longrightarrow 2Cl \quad (I_a)$$

$$Cl + C_7H_{16} \longrightarrow HCl + C_7H_{15} \quad (k_2)$$

$$C_7H_{15} + Cl_2 \longrightarrow C_7H_{15}Cl + Cl \quad (k_3)$$

$$C_7H_{15} \longrightarrow \text{断裂} \quad (k_4)$$

试写出 $-d[Cl_2]/dt$ 的速率表达式__________。

(15) 催化剂能加快反应的速率，其主要原因是_________。

解　(1) 入射光强度；反应物浓度；0 级

(2) 分子间的碰撞是化学反应的必要条件，反应速率取决于活化分子的有效碰撞

(3) 活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差

(4) 容易从反应最大速率时的底物浓度求出 $K_M=(k_{-1}+k_2)/k_1$，进一步求出各基元反应的反应速率常数

(5) $K_c^{\neq}=(f_r^2/f_t^3)\exp(-\dfrac{E_0}{RT})$

(6) 无

(7) $E_a=\Delta_r H_m^{\neq}+RT$

(8) 指两个相撞分子的相对平动能在连心线上的分量必须超过临界值，这时碰撞才是有效的；$E_a=E_c+\dfrac{1}{2}RT$

(9) 指当 Δx (体系的浓度与新平衡浓度之差) 达到 Δx_0 (起始时的最大偏离值)的 36.79%时所需的时间

(10) ① 不变；② 减小；③ 增大

(11) $\Phi=\dfrac{\text{反应物分子消失数目}}{\text{吸收光子数目}}$

(12) $A\approx 10^{10}\sim 10^{11}\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$

(13) $\Delta_r G_m^\ominus=19.56\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；　$\Delta_r H_m^\ominus=-15.62\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$；

$\Delta_r S_m^\ominus=118\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$

(14) $-\mathrm{d[Cl_2]}/\mathrm{d}t=I_a\left(1+\dfrac{2k_2}{k_4}[\mathrm{Cl_2}]\right)$

(15) 改变了原反应的历程，开辟了另一条活化能较低的新途径

[题 2]　选择题

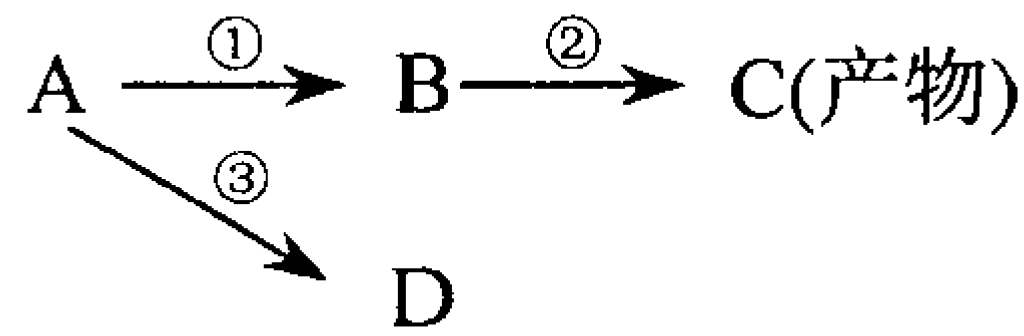
(1) 已知 25°C 时，$\Delta_f G_m^\ominus(\mathrm{HCl,g})=-92.307\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。化学反应 $H_2(g)+Cl_2(g)\xrightarrow{25°C}2HCl(g)$在催化剂的作用下，可大大加

快反应的速率，则此反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298.15\text{K})$ 为(　　)。

A．$-92.307\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　　B．$-184.614\text{kJ}\cdot\text{mol}$

C．$-228.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　　D．不能确定

(2) 如果只考虑动力学因素，则对反应



当 $E_1>E_3$ 时，怎样控制温度才有利于产物的生成。(　　)

A．高温　　B．低温　　C．适中　　D．温度对其无影响

(3) 对反应

$$2[C_0(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 2[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + HgBr_2$$

若增加溶液中的离子强度，则反应速率常数(　　)。

A．不变　　B．减小　　C．增大　　D．不确定

(4) 在 T=300K 时，如果分子 A 和 B 要经过一千万次碰撞才能发生一次反应，则该反应的临界能为(　　)。

A．$80.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　　B．$40.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

C．$-40.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$　　D．$100.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(5) 若理想气体反应为 $A+BC \rightleftharpoons [ABC]^{\neq} \longrightarrow$ 产物，则此类反应的活化能 E_a 与 $\Delta_r H_m^{\neq}$ 的关系为(　　)。

A．$E_a = \Delta_r H_m^{\neq} + RT$　　B．$\Delta_r H_m^{\neq} = E_a + RT$

C．$E_a = \Delta_r H_m^{\neq} + \frac{1}{2}RT$　　D．$E_a = \Delta_r H_m^{\neq} + 2RT$

(6) 根据碰撞理论，温度增加反应速率提高的主要原因是(　　)。

A．活化分子所占的比例增加　　B．碰撞数增加

C．活化能降低　　D．碰撞频率增加

解　(1) B　(2) A　(3) C　(4) B　(5) D　(6) A

[题 3]　乙炔气体的热分解是二级反应，其临界能为 $190.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，分子直径为 0.5nm，试计算：

(1) 在 800K，$1p^{\ominus}$ 时单位时间、单位体积内的碰撞数。

(2) 上述反应条件下的速率常数。

(3) 上述反应条件下的初始反应速率。

解 (1) 因 $Z_{AA}=2\pi d_{AA}^2 L^2\sqrt{\dfrac{RT}{\pi M_A}}[A]^2$

$$[A]=\frac{p}{RT}=\frac{101325}{8.314\times800}\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}=15.23\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$$

所以
$$Z_{AA}=[2\times3.14\times(0.5\times10^{-9})^2\times(6.023\times10^{23})^2\times\sqrt{\frac{8.314\times800}{3.14\times26\times10^{-3}}}\times15.23^2]\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$
$$=3.77\times10^{34}\,\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

(2)

$$k(T)=2\pi d_{AA}^2 L\sqrt{\frac{RT}{\pi M_A}}\exp(-\frac{E_c}{RT})$$
$$=\left[2\times3.14\times(0.5\times10^{-9})^2\times6.02\times10^{23}\times\sqrt{\frac{8.314\times800}{3.14\times26\times10^{-3}}}\times\exp\left(-\frac{190400}{8.314\times800}\right)\right]\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$$
$$=9.96\times10^{-5}\,\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

(3) $r=k[A]^2=9.96\times10^{-5}\times15.23^2\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
$=0.023\,\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

[题 4] 试证明 E_a 与 $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$ 间有如下关系：

(1) 对 n 分子气相反应

$$E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+nRT$$

(2) 对凝聚相反应

$$E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+RT$$

证 由过渡态理论，有：

$$k=\frac{k_BT}{h}K_c^{\neq}$$

又因 $$\left[\frac{\partial \ln K_c^{\neq}}{\partial T}\right]=\frac{\Delta_r^{\neq}U_m^{\ominus}}{RT^2}$$

根据阿累尼乌斯公式有

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{E_a}{RT^2}$$

所以 $$E_a=RT^2\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}$$

$$\ln k=\ln\frac{k_B}{h}+\ln T+\ln K_c^{\neq}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T}=\frac{1}{T}+\frac{\Delta_r^{\neq}U_m^{\ominus}}{RT^2}$$

故 $$E_a=RT^2\left(\frac{1}{T}+\frac{\Delta_r^{\neq}U_m^{\ominus}}{RT^2}\right)$$

$$=RT+\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}-\Delta(pV)$$

(1) 如果是理想气体，则

$$pV=nRT\,,\quad \Delta(pV)=\sum_B \nu_B^{\neq}RT$$

$\sum_B \nu_B^{\neq}$ 是反应物形成活化络合物时气态物质的物质的量的变化，即 $\sum_B \nu_B^{\neq}=1-n$

所以 $$E_a=RT+\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}-(1-n)RT=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+nRT$$

(2) 对于凝聚相反应，$\Delta(pV)$很小，故有：

$$E_a=\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}+RT$$

[题 5] 某分子的气相二聚反应的活化能为 100.2kJ・mol^{-1}，其反应速率常数可表示为：

$$k=\left[9.20\times10^9\exp\left(-\frac{100.2\times10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}}{RT}\right)\right]\mathrm{mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}}$$

(1) 用过渡态理论计算 600.2K 时的指前因子。已知$\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}=-60.8\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$。

(2) 用碰撞理论计算 600.2K 时的指前因子。

$d_{AA}=5.00\times10^{-10}\ \text{m}$，　　$M=5.40\times10^{-2}\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) 求碰撞理论中的概率因子 P。

解　(1) 由过渡态理论知，

$$k=\frac{k_BT}{h}e^n(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$A=\frac{k_BT}{h}e^n(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

$$=\left[\frac{1.38\times10^{-23}\times600.2}{6.63\times10^{-34}}\times2.718^2\times\exp\left(\frac{-60.8}{8.314}\right)\right]\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=6.15\times10^{10}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

(2) 由碰撞理论知

$$k=2\pi d_{AA}^2L\sqrt{\frac{RTe}{\pi M}}\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$A=2\pi d_{AA}^2L\sqrt{\frac{RTe}{\pi M}}$$

$$=\left[2\times3.14\times(5.00\times10^{-10})^2\times(6.023\times10^{23})\times\left(\frac{8.314\times600.2\times2.718}{3.14\times5.40\times10^{-2}}\right)^{1/2}\right]\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=2.67\times10^8\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

$$=2.67\times10^{11}\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

(3) 求概率因子 P。

$$P=\frac{A_{实验}}{A_{理论}}=\frac{9.20\times10^9}{2.67\times10^{11}}=0.0345$$

[题 6] 实验测得，在恒压下，某气相双分子异构化反应的速率常数符合下列关系式：

$$k = 2.28\times10^{8}\exp(-116.65\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}/RT)\ \mathrm{mol^{-1}\cdot dm^{3}\cdot s^{-1}}$$

(1) 计算 600K，$c_1^{\ominus}=1\mathrm{mol\cdot dm^{-3}}$ 时的 $\Delta_1^{\neq}H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_1^{\neq}S_m^{\ominus}$；

(2) 计算 600K，$c_2^{\ominus}=1\mathrm{mol\cdot cm^{-3}}$ 时的 $\Delta_2^{\neq}H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_2^{\neq}S_m^{\ominus}$；

(3) 计算 600K，$p=1p^{\ominus}$ 压力时的 $\Delta_3^{\neq}H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_3^{\neq}S_m^{\ominus}$；

(4) 通过下列循环，由 $\Delta_1^{\neq}S_m^{\ominus}$ 计算 $\Delta_2^{\neq}S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_3^{\neq}S_m^{\ominus}$，并和(2) 、(3) 结果进行比较。

$$\begin{array}{ccc} (c_2^{\ominus}\ \text{or}\ p^{\ominus})\mathrm{A+B} & \longrightarrow & \mathrm{AB^{\neq}}(c_2^{\ominus}\ \text{or}\ p^{\ominus}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ (c_1^{\ominus})\ \mathrm{A+B} & \xrightarrow{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}} & \mathrm{AB^{\neq}}(c_1^{\ominus}) \end{array}$$

解 (1) $k=\dfrac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\cdot e^{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}/R}\cdot e^{-\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}/(RT)}$

$$=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\cdot e^{n}\cdot\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

$$\Delta_1^{\neq}H_m^{\ominus}=(116.65\times10^{3}-2\times8.314\times600)\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$
$$=1.067\times10^{5}\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$A=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{-1}e^{2}\cdot\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

$$2.28\times10^{8}=\frac{1.38\times10^{-23}\times600}{6.626\times10^{-34}}\times2.718^{2}\times\exp\left(\frac{\Delta_1^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

得
$$\Delta_1^{\neq}S_m^{\ominus}=-107.3\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

(2) 由于 $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}=E_a-nRT$，不涉及标准态，所以

$$\Delta_2^{\neq}H_m^{\ominus}=\Delta_1^{\neq}H_m^{\ominus}$$

又
$$2.28\times10^{8}\times10^{3}=\frac{1.38\times10^{-23}\times600}{6.626\times10^{-34}}\times2.718^{2}\exp\left(\frac{\Delta_2^{\neq}S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

所以
$$\Delta_2^{\neq}S_m^{\ominus}=-49.92\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

(3) $\Delta_3^{\neq} H_m^{\ominus} = \Delta_1^{\neq} H_m^{\ominus}$

$$A = \frac{k_B T}{h} \cdot \left(\frac{p^{\ominus}}{RT}\right)^{-1} \cdot e^2 \cdot \exp\left(\frac{\Delta_3^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

$$2.28 \times 10^8 \times 10^{-3} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 600}{6.626 \times 10^{-34}} \left(\frac{1.013 \times 10^5}{8.314 \times 600}\right) \times 2.718^2 \times \exp\left(\frac{\Delta_3^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

$$\Delta_3^{\neq} S_m^{\ominus} = -139.7\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

(4)

$$\begin{array}{ccc} (c_2^{\ominus})\,\mathrm{A+B} & \xrightarrow{\Delta_2^{\neq} S_m^{\ominus}} & \mathrm{AB}^{\neq}(c_2^{\ominus}) \\ \downarrow \Delta S_1 & & \uparrow \Delta S_2 \\ (c_1^{\ominus})\,\mathrm{A+B} & \xrightarrow{\Delta_1^{\neq} S_m^{\ominus}} & \mathrm{AB}^{\neq}(c_1^{\ominus}) \end{array}$$

$$\Delta S_1 = -2R \ln \frac{p_1}{p_2} = -2R \ln \frac{c_1^{\ominus}}{c_2^{\ominus}} \quad (\text{因 } p = c^{\ominus} RT)$$

$$\Delta S_2 = -R \ln \frac{c_2^{\ominus}}{c_1^{\ominus}}$$

$$\Delta_2^{\neq} S_m^{\ominus} = \Delta_1^{\neq} S_m^{\ominus} + \Delta S_1 - \Delta S_2 = \Delta_1^{\neq} S_m^{\ominus} - R \ln \frac{c_1^{\ominus}}{c_2^{\ominus}}$$

$$= -107.3 - 8.314 \ln \frac{c_2^{\ominus} \times 10^{-3}}{c^{\ominus}} = -49.92\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

同理求得 $\Delta_3^{\neq} S_m^{\ominus} = -139.7\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$

计算结果表明，$\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}$ 与标准态的选择有关，而对于理想气体反应，$\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus}$ 与标准态的选择无关。

[题 7] 乙醛的光解机理拟定如下：

(1) $CH_3CHO + h\nu \longrightarrow CH_3 + CHO$ (I_a)

(2) $CH_3 + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3CO$ (k_2)

(3) $CH_3CO \longrightarrow CO + CH_3$ (k_3)

(4) $CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6$ (k_4)

试导出 CO 的生成速率表达式和 CO 的量子产率表达式。

解 $$\frac{d[CH_3CO]}{dt}=k_2[CH_3][CH_3CHO]-k_3[CH_3CO]=0$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt}=I_a-k_2[CH_3][CH_3CHO]+k_3[CH_3CO]-2k_4[CH_3]^2=0$$

解得:
$$[CH_3]=\left(\frac{I_a}{2k_4}\right)^{1/2}$$

$$k_2[CH_3][CH_3CHO]=k_3[CH_3CO]$$

所以
$$\frac{d[CO]}{dt}=k_3[CH_3CO]=k_2[CH_3][CH_3CHO]$$

$$=k_2\left(\frac{I_a}{2k_4}\right)^{1/2}[CH_3CHO]$$

$$\Phi_{CO}=\frac{r_{CO}}{I_a}=k_2[CH_3CHO]/(2k_4I_a)^{1/2}$$

[题8] 有一酸催化反应 $A+B\xrightarrow{H^+}C+D$，已知该反应的速率方程为:

$$\frac{d[C]}{dt}=k[H^+][A][B]$$

当$[A]_0=[B]_0=0.01mol\cdot dm^{-3}$时，在 pH=2 的条件下，在 298K 时反应的半衰期为 1h，若其它条件均不变，则在 288K 时$t_{1/2}$为 2h，试计算:

(1) 在 298K 时反应的速率常数 k 值。

(2) 在 288K 时反应的活化吉布斯自由能、活化焓、活化熵(设$\frac{k_BT}{h}=10^{13}s^{-1}$)。

解 (1) H^+作为催化剂，可认为其浓度在反应过程中保持不变，即

$$\frac{d[C]}{dt}=k[H^+][A][B]=k'[A][B]$$

因 $$[A]_0=[B]_0$$

所以 $$\frac{d[C]}{dt}=k'[A]^2$$

对二级反应，$t_{1/2}=\dfrac{1}{a\cdot k'}=\dfrac{1}{ak[H^+]}$

298K 时 $t_{1/2}=1\,h$

$$k_{298\,K}=\frac{1}{t_{1/2}a[H^+]}=\frac{1}{1\times0.01\times0.01}\,dm^3\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$$
$$=1.00\times10^4\,dm^3\cdot mol^{-1}\cdot h^{-1}$$

(2) 因 $k_{288\,K}=\dfrac{k_BT}{h}\exp\left(-\dfrac{\Delta_rG_m}{RT}\right)$，要求 Δ_rG_m 需先求 $k_{288\,K}$。

$$k_{288\,K}=\frac{1}{t_{1/2}a[H^+]}=\frac{1}{2\times0.01\times0.01}\,mol^{-1}\cdot dm^3\cdot h^{-1}$$
$$=5\times10^3\,mol^{-1}\cdot dm^3\cdot h^{-1}$$

$$\Delta_rG_m=RT\ln\left(\frac{k_BT}{h}\Big/k_{288\,K}\right)$$
$$=\left[8.314\times288\ln\frac{1\times10^{13}}{5\times10^3\times\frac{1}{3600}}\right]J\cdot mol^{-1}=70.9\,kJ\cdot mol^{-1}$$

要求活化焓，需知道活化能，按阿累尼乌斯公式，有

$$E_a=R\frac{T_1T_2}{T_1-T_2}\ln\frac{k_1}{k_2}$$
$$=\left[8.314\times\frac{298\times288}{298-288}\ln\frac{1.00\times10^4}{5\times10^3}\right]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=49.46\,kJ\cdot mol^{-1}$$

对凝聚相反应 $\quad E_a=\Delta_rH_m+RT$

$$\Delta_r H_m = E_a - RT = (49.46 - 8.314 \times 288 \times 10^{-3})\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 47.07\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m - \Delta_r G_m}{T} = \frac{47.07 - 70.9}{288}\,\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -82.7\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

[题 9] 对于遵守米恰利(Michaelis) 历程的酶催化反应，实验测得不同底物浓度时的反应速率 r，今取其中二组数据如下：

$[S] \times 10^3/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$r \times 10^5/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
2.0	13
20.0	38

当 $[E]_0 = 2.0\,\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$，$M_E = 5 \times 10^4$ 时，计算 K_M，r_m 和 k_2

解　根据米恰利-门顿(Michaelis-Menten) 方程，有：

$$r = \frac{r_m [S]}{K_M + [S]}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{K_M}{r_m} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{r_m}$$

将实验数据代入上述方程得

$$\frac{1}{13 \times 10^{-5}} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{2.0 \times 10^{-3}} + \frac{1}{r_m} \qquad (1)$$

$$\frac{1}{38 \times 10^{-5}} = \frac{K_M}{r_m} \cdot \frac{1}{20.0 \times 10^{-3}} + \frac{1}{r_m} \qquad (2)$$

解上述方程组得

$$\frac{K_M}{r_m} = 11.2\,\text{s}, \quad \frac{1}{r_m} = 2092\,\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}$$

从而可得　$K_M = 5.35 \times 10^{-3}\,\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$r_m = 4.78 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$r_m = k_2 \cdot [E]_0, \quad k_2 = r_m / [E]_0$$

$$k_2 = [4.78 \times 10^{-4} / (2/50000)]\,\text{s}^{-1} = 12.0\,\text{s}^{-1}$$

[题 10] 用波长 253.7nm 的紫外光照射 HI 气体时，因吸收

307J 的光能，HI 分解了 1.30×10^{-3}mol，

$$2HI \longrightarrow I_2 + H_2$$

(1) 求此光化学反应的量子效率；

(2) 从量子效率推断可能的机理。

解 (1) 因 $\Phi = \dfrac{\text{发生反应的分子数}}{\text{吸收的光量子数}}$，而发生反应的分子数为 $1.30\times10^{-3}\times6.023\times10^{23}$，要计算吸收的光量子数，必须先求出每个光子所具有的能量：

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$\varepsilon = 6.626\times10^{-34}\times\frac{3.00\times10^{8}}{253.7\times10^{-9}}\,\text{J} = 7.835\times10^{-19}\,\text{J}$$

所以吸收的光量子数为 $307/7.835\times10^{-19}$ 。

$$\Phi = \frac{1.30\times10^{-3}\times6.023\times10^{23}}{307/7.835\times10^{-19}} = 2$$

(2) 从 $\Phi = 2$ 知，一个光子可使两个 HI 分子分解，可能机理为：

$$HI + h\nu \longrightarrow H\cdot + I\cdot$$

$$H\cdot + HI \longrightarrow H_2 + I\cdot$$

$$I\cdot + I\cdot \longrightarrow I_2$$

[题 11] 1173K 时，N_2O(A)在 Au 上吸附(符合朗格缪尔(Langmuir)吸附)分解，得下列实验数据：

t/s	0	1800	3900	6000
$p_A/10^4$Pa	2.667	1.801	1.140	0.721

讨论 N_2O(A)在 Au 上的吸附强弱。

解 Langmuir 吸附等温式为：

$$\theta = \frac{bp_A}{1+bp_A}, \quad r = k\frac{bp_A}{1+bp_A}$$

若为弱吸附，则 $bp_A \ll 1$ ，$r = kbp_A$ ，表现为一级反应；若为强吸附，则 $bp_A \gg 1$ ，$r = k$ ，表现为零级反应。

将已知的实验数据分别代入一级反应、零级反应的积分式

对一级反应，$k_A = \frac{1}{t}\ln\frac{p_{A,0}}{p_A}$，求得

$$k_{A,1} = 2.16\times10^{-4}\ s^{-1}，\quad k_{A,2} = 2.18\times10^{-4}\ s^{-1}，$$

$$k_{A,3} = 2.18\times10^{-4}\ s^{-1}$$

对零级反应，$k_A = \frac{p_{A,0}-p_A}{t}$，求得 $k_{A,1}$=4.81×10^{-4}Pa·s^{-1}，

$$k_{A,2}=3.92\times10^{-4}Pa\cdot s^{-1}，\quad k_{A,3}=3.24\times10^{-4}Pa\cdot s^{-1}$$

实验结果符合一级反应规律，故可确定 N_2O 在 Au 上的吸附属于弱吸附。

习 题 精 粹

1. 填空题

(1) 若光化学反应初级阶段为$A + h\nu \xrightarrow{k} A^*$，则反应速率为______。

(2) 某反应 $A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} P$，加入催化剂后正、逆反应的速率常数分别为$k_1'$和$k_{-1}'$，且$k_1' = 2k_1$，则$k_{-1}'$____$k_{-1}$。

(3) 设 O_2 和 H_2 为硬球分子，其直径分别为 0.339nm 和 0.247nm，将 1g 氧气和 0.1g 氢气于 300K 时，在 1dm^3 的容器内混合，每秒钟单位体积内分子的碰撞数为______。

(4) 在$T = 500$K 时，如果分子 A 和 B 要经过每一千万次碰撞才能发生一次反应，则该反应的临界能为______。

(5) 在下列反应中，若增加溶液中的离子强度，对反应速率常数有何影响？(指出是增大、减小还是不变)。

① $C_2H_5{-}Br + OH^- \longrightarrow C_2H_5{-}OH + Br^-$

② $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$

③ $2CrO_2^- + 3H_2O_2 + 2OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O$

④ $2[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 2[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + HgBr_2$

(6) 反应 $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$ 的弛豫时间τ和反应速率常数间的关系为______。

(7) 碰撞理论认为反应速率为______。

(8) 过渡态理论认为反应物首先形成______；反应速率为______。

(9) 反应 $A \longrightarrow Y$ 为表面反应控制的气-固相催化反应，若反应物 A 的吸附很弱，则 $-\mathrm{d}p_A/\mathrm{d}t=$______。

2. 实验测得反应 $H_A + H_BH_C \longrightarrow H_AH_B + H_C$ 的活化能 $E_a = 31.4\,kJ \cdot mol^{-1}$，指前因子 $A = 8.45\times10^{10}\,mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$。已知 H 及 H_2 的碰撞直径分别为 $7.4\times10^{-11}\,m$ 及 $2.5\times10^{-10}\,m$。试用 (1) 阿累尼乌斯公式；(2) 碰撞理论公式计算上述反应物在 300K 条件下的速率常数，并将结果进行比较。

3. 醋酸的电离反应为 1~2 级对峙反应：

$$CH_3COOH \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H^+$$

(1) 试导出该反应的弛豫时间(τ) 与 k_1 和 k_{-2} 之间的关系式。

(2) 若醋酸的浓度为 $0.1mol \cdot dm^{-3}$，$k_1=7.8\times10^5 s^{-1}$，$k_{-2} = 4.5\times10^{10}\ mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$，试求弛豫时间。

4. 将波长为 313.0nm 的紫外光辐射盛有丙酮蒸气的反应池，池体积为 $59cm^3$，温度为 56.7℃，丙酮发生的光解反应为 $(CH_3)_2CO \longrightarrow C_2H_6 + CO$，已知入射光强度为 $4.81\times10^{-3}W$，经丙酮蒸气反应池后透过率为 85%，辐射 7h 后，反应池内丙酮的压力从 102.16kPa 升高到 104.42kPa，试计算产物(C_2H_6) 的量子产率。

5. O_3 的光分解反应历程如下：

① $O_3 + h\nu \xrightarrow{I_a} O_2 + O^*$　　② $O^* + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$

③ $O^* \xrightarrow{k_3} O + h\nu$　　④ $O + O_2 + M \xrightarrow{k_4} O_3 + M$

设单位时间、单位体积中吸收光为 I_a，且φ为过程①的量子产率，而 $\Phi = \dfrac{d[O_2]}{dt}\Big/ I_a$ 为总反应的量子产率。

(1) 试证明 $\dfrac{1}{\Phi} = \dfrac{1}{3\varphi}\left(1 + \dfrac{k_3}{k_2[O_3]}\right)$；

(2) 若以波长 250.7nm 的光照射，$\dfrac{1}{\Phi} = 0.588 + 0.81\dfrac{1}{[O_3]}$，试求$\varphi$及$k_2 / k_3$的值。

6. 双环戊烯单分子气相热分解反应，在 483K 时，$k_1 = 2.05 \times 10^{-4}\ s^{-1}$，在 545K 时，$k_2 = 186 \times 10^{-4}\ s^{-1}$。

(1) 求反应的活化能；

(2) 求反应在 483K 时的 $\Delta_r^{\neq}H_m^{\ominus}$，$\Delta_r^{\neq}S_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r^{\neq}G_m^{\ominus}$。

7. 氯仿的光化氯化反应为：

$$CHCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons CCl_4 + HCl$$

速率方程为：$\dfrac{d[CCl_4]}{dt} = kI_a^{\frac{1}{2}}[Cl_2]^{-\frac{1}{2}}[CHCl_3]$

式中，I_a 是所吸收光的强度。当氯气的分压很高时，试设计一个反应历程，使之与实验速率方程相一致。

8. 设下列酶催化反应具有简单的 Michaelis-Menten 机理

$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$，测得下列数据，且 k_1、k_{-1} 非常大，

280K，k_2=100s^{-1}，K_M=10^{-4}mol・dm^{-3}

300K，k_2=200s^{-1}，K_M=1.5×10^{-4}mol・dm^{-3}

(1) 求$[S]$=0.1mol・dm^{-3}和$[E]_0$=10^{-5}mol・dm^{-3}，280K 时产物生成速率。

(2) 计算 k_2步的活化能。

(3) 问 280K 时 ES 的生成平衡常数是多少？

(4) 求 ES 生成反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$。

9. 松节油萜的消旋作用是一级反应，457.6K 和 510.1K 时的反应速率常数分别为 $3.67\times10^{-7}s^{-1}$ 和 $5.12\times10^{-5}s^{-1}$，试求反应的实验活化能 E_a 及平均温度时的 $\Delta_r^{\neq}H_m$ 和 $\Delta_r^{\neq}S_m$。

10. NO_2 分解为二级反应，其在不同温度下的速率常数为：

T/K	603	627
$k/cm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$	755	1700

(1) 求活化能 E_a；

(2) 根据简单碰撞理论的数学式推导出 E_a 与 E_c 的关系式；

(3) 求 610K 时，上述反应的 E_c。

习题精粹解答

1. (1) $r = kI_a$ (2) $k'_{-1} = 2k_{-1}$ (3) $Z_{AB} = 2.77\times10^{35}\ m^{-3}\cdot s^{-1}$

(4) $E_c = 67\ kJ\cdot mol^{-1}$

(5) ①不变；②减小；③增大；④增大

(6) $\tau = \dfrac{1}{k_1 + k_{-1}}$　　(7) 活化碰撞频率

(8) 活化络合物；活化络合物的分解速率　　(9) kp_A

2. (1) $k = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$

代入数据求得　$k=2.88\times10^5 mol^{-1}\cdot dm^3\cdot s^{-1}$

(2) $$Z_{AB} = \pi d_{AB}^2\left[\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{1}{M(H)}+\frac{1}{M(H_2)}\right)\right]^{\frac{1}{2}} L^2[A][B]$$

$$k' = \pi d_{AB}^2 L\sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right)$$

代入已知数据求得

$k' = 8.61\times10^{2}\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^{3}\cdot\text{s}^{-1} = 8.61\times10^{5}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^{3}\cdot\text{s}^{-1}$

此情况下碰撞理论的计算与实验值吻合得好，数量级相同。

3. (1) $$CH_3COOH \underset{k_{-2}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H^+$$

$t=0$	a	0	0
$t=t$	$a-x$	x	x

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-2}x^2$$

达平衡时 $\frac{dx}{dt} = 0 \qquad k_1(a - x_e) = k_{-2}x_e^2$

当快速微扰平衡时，反应偏离平衡Δx：

$$\Delta x = x - x_e$$

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a - x_e - \Delta x) - k_{-2}(x_e + \Delta x)^2$$

因Δx较小，故Δx^2可忽略，因此，

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -(k_1 + 2k_{-2}x_e)\Delta x$$

移项作定积分得： $\ln\frac{\Delta x_0}{\Delta x} = (k_1 + 2k_{-2}\cdot x_e)t$

若定义弛豫时间为$\frac{\Delta x_0}{\Delta x} = e$所需要的时间，则

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_{-2}x_e}$$

(2) $K = \frac{k_1}{k_{-2}} = 1.73\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$K = \frac{x_e^2}{0.1 - x_e}, \qquad x_e = 1.31\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1 + 2k_{-2}x_e} = 8.43\times10^{-9}\ \text{s}$$

4. $$\Phi = \frac{\text{某一时间内起反应的物质的量}}{\text{相同时间内吸收光子的物质的量}}$$

丙酮分解两个分子，物质的量增加 1 倍，所以起反应的丙酮的物质的量为

$$n = n_{终} - n_{始} = \frac{p_{终}V}{RT} - \frac{p_{始}V}{RT} = 1.91 \times 10^{-5}\ \text{mol}$$

$$U = \frac{Lhc}{\lambda} = 3.822 \times 10^{5}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

吸收光子的物质的量为：

$$\frac{(48.1 \times 10^{-4}) \times 7 \times 3600 \times 0.915}{3.822 \times 10^{5}}\ \text{mol} = 2.902 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

$$\Phi = \frac{1.91 \times 10^{-5}}{2.902 \times 10^{-4}} = 0.065$$

5. (1) 用稳态法

$$\text{d}[\text{O}^*]/\text{d}t = \varphi I_a - k_2[\text{O}^*][\text{O}_3] - k_3[\text{O}^*] = 0$$

$$[\text{O}^*] = \varphi I_2 /(k_2[\text{O}_3] + k_3) \qquad ①$$

$$\text{d}[\text{O}_2]/\text{d}t = \varphi I_a + 2k_2[\text{O}^*][\text{O}_3] - k_4[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \qquad ②$$

$$\text{d}[\text{O}]/\text{d}t = k_3[\text{O}^*] - k_4[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] = 0 \qquad ③$$

将①、③式代入②式得：

$$\begin{aligned}\text{d}[\text{O}_2]/\text{d}t &= \varphi I_a + 2k_2[\text{O}^*][\text{O}_3] - k_3[\text{O}^*] \\ &= \varphi I_a + (2k_2[\text{O}_3] - k_3)\frac{\varphi I_a}{k_3[\text{O}_3] + k_3} \\ &= \varphi I_a \times \frac{2k_2[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_3] + k_3}\end{aligned}$$

$$\Phi = \frac{\text{d}[\text{O}_2]/\text{d}t}{I_a} = \varphi\frac{3k_2[\text{O}_3]}{k_2[\text{O}_3] + k_3}$$

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{3\varphi}\left(\frac{k_2[\text{O}_3] + k_3}{k_2[\text{O}_3]}\right) = \frac{1}{3\varphi}\left(1 + \frac{k_2}{k_2[\text{O}_3]}\right)$$

(2) 已知 $\frac{1}{\Phi} = 0.588 + 0.81\frac{1}{[\text{O}_3]}$；对照解(1) 所得结果，得：

$$\begin{cases} \dfrac{1}{3\varphi} = 0.588 \\ \dfrac{1}{3\varphi} \times \dfrac{k_3}{k_2} = 0.81 \end{cases}$$

解得 $\varphi = 0.567$， $k_2 / k_3 = 1.378$

6. (1) $\ln\dfrac{k_2}{k_1} = \dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}\right) = \dfrac{E_a}{R} \cdot \dfrac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$

$$E_a = 159.12\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) $k_1 = A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)$

$$A = k_1 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) = 3.30 \times 10^{13}\,\text{s}^{-1}$$

$$\Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus} = E_a - RT = (159120 - 8.314 \times 483)\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 155.1\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = \frac{k_B T}{h} \text{e} \cdot \exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus}}{R}\right)$$

代入数据求得： $\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus} = 1.56\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r^{\neq} G_m^{\ominus} = \Delta_r^{\neq} H_m^{\ominus} - T\Delta_r^{\neq} S_m^{\ominus} = 154.3\,\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. 由实验速率方程，设想如下的反应历程：

$$Cl_2 \xrightarrow{I_a} 2Cl \qquad ①$$

$$Cl + CHCl_3 \xrightarrow{k_2} HCl + CCl_3 \qquad ②$$

$$CCl_3 + Cl_2 \xrightarrow{k_3} CCl_4 + Cl \qquad ③$$

$$Cl + Cl + M \xrightarrow{k_4} Cl_2 + M \qquad ④$$

对 Cl 和 CCl_3 作稳态近似，有：

$$\frac{d[Cl]}{dt} = 2I_a - k_2[Cl][CHCl_3] + k_3[CCl_3][Cl_2]$$

$$-2k_4[M][Cl]^2 = 0 \qquad ⑤$$

$$\frac{d[CCl_3]}{dt}=k_2[Cl][CHCl_3]-k_3[CCl_3][Cl_2]=0 \quad ⑥$$

由⑤、⑥式，解得

$$[CCl_3]=\frac{k_2[CHCl_3]}{k_3[Cl_2]}\left(\frac{I_a}{k_4}\right)^{1/2}[M]^{-1/2}$$

所以

$$r=\frac{d[CCl_4]}{dt}=k_3[CCl_3][Cl_2]$$

$$=k_2\left(\frac{I_a}{k_4}\right)^{1/2}[M]^{-\frac{1}{2}}[CHCl_3] \quad ⑦$$

由于 Cl_2 的分压很高，⑦式中$[M]\approx[Cl_2]$，故得：

$$r=k_2\left(\frac{I_a}{k_4}\right)^{1/2}[Cl_2]^{-1/2}[CHCl_3]=kI_a^{1/2}[Cl_2]^{-\frac{1}{2}}[CHCl_3]$$

结果与实验方程一致。

8. (1) $r=\dfrac{k_2[E]_0[S]}{K_M+[S]}=\dfrac{k_2[E]_0}{1+K_m/[S]}$

$$=\frac{100\times10^{-5}}{1+10^{-4}/0.1}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}=9.99\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

(2) $E_{a,2}=\dfrac{RT_1T_2}{T_2-T_1}\ln\dfrac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)}=24.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) $K_M=(k_2+k_{-1})/k_1\approx k_{-1}/k_1=1/K$

所以

$$K=1/K_M=10^4\text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$$

(4) 因为 $K=1/K_M$，所以

280K 时 $\quad K_{280\text{K}}=10^4\text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$

300K 时 $\quad K_{300\text{K}}=\dfrac{1}{1.5\times10^{-4}}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3=6.7\times10^3\text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3$

故

$$\Delta_r H_m=\frac{RT_2T_1}{T_2-T_1}\ln\frac{K_{300\text{K}}}{K_{280\text{K}}}=-14.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

9. $\ln\dfrac{k_2}{k_1}=\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right)$

代入已知数据求得 $E_a=183\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

设平均温度为 T_3，相应速率常数为 k_3，则

$$T_3=\frac{457.6+510.1}{2}\text{K}=483.9\,\text{K}$$

$$\ln\frac{k_3}{k_1}=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_3}\right)$$

代入已知数据求得 $k_3=5.01\times10^{-6}\,\text{s}^{-1}$

对凝聚相反应有

$$\Delta_r^{\neq}H_m=E_a-RT$$

$$\Delta_r^{\neq}H_m=(183000-8.314\times483.9)\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}=179.1\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$k_3=\frac{k_BT}{h}(c^{\ominus})^{1-n}\exp\left(\frac{-\Delta_r^{\neq}H_m}{RT}\right)\exp\left(\frac{\Delta_r^{\neq}S_m}{R}\right)$$

代入数据求得 $\Delta_r^{\neq}S_m=19.5\,\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

10. (1) $\ln\dfrac{k(T_2)}{k(T_1)}=\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right)$

代入数据求得 $E_a=1.063\times10^5\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) 因 $E_a=RT^2\dfrac{\text{d}\ln k(T)}{\text{d}T}$ ①

$$k_{SCT}(T)=\pi d_{AB}^2L\sqrt{\frac{8k_BT}{\pi\mu}}\exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \quad ②$$

将②式代入①式得 $E_a=RT^2\left(\dfrac{1}{2T}+\dfrac{E_c}{RT^2}\right)=E_c+\dfrac{1}{2}RT$

(3) 由 $E_c=E_a-\dfrac{1}{2}RT$，求得 610K 时的 E_c:

$$E_c=1.088\times10^5\,\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

第十三章　胶体化学

知识要点

1. 溶胶

(1) 分散系统及其分类

一种或几种物质(分散相)分散于另一种物质(分散介质)中而构成的系统称分散系统。按分散相质点的大小可将分散系统分为如下表所示的三类：

类　　型	粒径大小	包括内容
粗分散系统	$>10^{-7}$m	悬浊液，乳状液
胶体分散系统	10^{-9}~10^{-7}m	溶胶，高分子溶液
小分子或小离子分散系统	$<10^{-9}$m	真溶液

溶胶属于胶体分散系统，颗粒大小在 10^{-9}~10^{-7}m 之间，能透过滤纸，不能透过半透膜，扩散速度慢，用普通显微镜观察不到。

(2) 溶胶的制备与净化

① 溶胶的制备：溶胶可通过分散法和凝聚法来制备。前者是将大颗粒变小；后者是使小分子、原子或离子凝聚成胶体粒子。分散法包括机械研磨，超声波作用和电弧法等。凝聚法包括改换溶剂法和化学反应法等。

② 溶胶的净化：在制得的溶胶中往往存在浓度较大的电解质，这不利于溶胶的稳定，需要净化。

净化溶胶常用渗析法和超滤法。前者是将装有溶胶的半透膜袋浸在蒸馏水中，使膜内电解质透过膜向外扩散；后者是用滤纸

代替半透膜，在压力下过滤溶胶。

(3) 溶胶的性质

① 基本性质。

溶胶具有多相性、高度分散性和热力学不稳定性。溶胶的这三个基本性质是由其分散相质点大小决定的，溶胶的其它许多性质，如动力性质、光学性质和电学性质等是由这三个基本性质引起的。

② 动力性质。

扩散：物质从高浓度区自发向低浓度区迁移，使其分布趋向均匀的过程称为扩散。胶体粒子的扩散速率符合菲克(Fick)扩散定律：

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=-DA\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}$$

式中，m 为通过截面积 A 的物质质量；t 是时间；$\mathrm{d}c/\mathrm{d}x$ 为浓度梯度；D 为扩散系数。D 可表示为 $D=RT/(6\pi\eta rL)$ (L 为阿伏加德罗常数，η 为介质粘度，r 为粒子半径)。

布朗(Brown)运动：胶体粒子由于受热运动的介质分子的撞击而产生的无规则的运动叫布朗运动。布朗运动用爱因斯坦(Einstein)公式表示如下：

$$\bar{x}=\sqrt{\frac{RT}{L}\frac{t}{3\pi\eta r}}$$

式中，$\bar{x}$ 是在时间 t 内粒子沿 x 轴方向的平均位移。

沉降：胶粒由于重力的作用而下沉，沉降速率 $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ 为

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\frac{2r^2}{9\eta}(\rho-\rho_0)g$$

式中，ρ、ρ_0 分别为分散相和分散介质的密度；g 为重力加速度。

沉降与扩散是同时存在于溶胶中的两种相反的作用，这两种作用达到平衡时称为沉降平衡，这时粒子浓度 c 随高度 h 的分布

规律如下：

$$\frac{RT}{L}\ln\frac{c_1}{c_2}=\frac{4}{3}\pi r^3 g(\rho-\rho_0)(h_2-h_1)$$

③ 光学性质。

当一束会聚的光通过溶胶时，可发生丁铎尔(Tyndall)现象，丁铎尔现象是胶体粒子对光的散射作用引起的。散射光的强度 I 可用雷莱(Rayleigh)公式表示：

$$I=\frac{9\pi^2 cV^2}{2\lambda^4 r^2}\left(\frac{n_2^2-n_1^2}{n_2^2+2n_1^2}\right)I_0(1+\cos^2\theta)$$

式中，λ 为入射光波长；I_0 为入射光强度；c 为胶粒的浓度；V 为每个粒子的体积；θ 为散射角；r 为观察者与散射中心的距离；n_1、n_2 分别为分散相和分散介质的折射率。

④ 流变性质。

流变性质是指物质在外力作用下的变形和流动的性质，根据切变速率 D 和切应力 τ 之间的关系，流体可分为牛顿流体和非牛顿流体。

牛顿流体：实验证明，纯液体和大多数低分子溶液在层流条件下的切应力与切变速率成正比：

$$\tau=\eta D$$

上式称为牛顿公式，式中的比例常数 η 称为液体的粘度。对于稀的溶胶或悬浊液，有

$$\eta=\eta_0(1+2.5\Phi)$$

上式称为爱因斯坦公式。式中，η_0 为分散介质的粘度；Φ 为分散相所占的体积分数。

非牛顿流体：符合牛顿公式的流体称为牛顿流体，非牛顿流体的切应力与切变速率之间无正比例关系，比值 τ/D 不是常数，而是切速的函数，按流变曲线的类型，可将非牛顿体分成以下几种：

a. 塑性流体：流变曲线是直线，不经过原点，与切力轴相交在 τ_y 处，流变行为可用下式表示：

$$\tau - \tau_y = \eta_{pl} D$$

式中，η_{pl}称为塑性粘度；τ_y是开始流动时的切力，称为塑变值，或屈服值。

b. 假塑性体：假塑性体无屈服值，流变曲线通过原点；粘度随切速的增加而减少(切稀作用)，其流变曲线可用指数公式表示：

$$\tau = KD^n \quad (0 < n < 1)$$

式中，K 和 n 值视液体不同而异，K 是液体稠度的量度，K 值愈大液体愈粘。

c. 膨胀流体：此类流体的特点是无屈服值，流变曲线经过原点，粘度随切变速率的增加而升高(切稠作用)，流变行为可用公式表示如下：

$$\tau = KD^n \quad (n > 1)$$

d. 触变性流体：触变性流体的粘度不仅与切变速率有关，而且与受切变的时间有关。触变性流体在恒定切变速度流动时，粘度随时间延长而降低，若停止流动时恢复原态。

触变性流体的流变曲线特点是升高切变速度的上行线与降低切变速度的下行线组成滞后圈。

⑤ 电学性质

在外加电场作用下，分散相或分散介质作定向移动的现象称为电动现象。电泳和电渗都是电动现象。通过电泳、电渗实验可测定滑移面到溶液本体间的电势差 ξ，

$$\xi = \frac{K\pi\eta v}{\varepsilon E} \quad 或 \quad v = \frac{\varepsilon E \xi}{K\pi\eta}$$

式中，ε 为溶液介电常数；η 为溶液粘度；E 为电势梯度；v 为电泳速度或电渗液体流动的速度；K 是与粒子形状有关的常数，球形粒子，K=6，棒形粒子，K=4。

(4) 溶胶的稳定性与聚沉

① 溶胶的稳定性：溶胶是热力学上的不稳定系统，但由于胶粒的布朗运动克服了重力作用而不会下沉(即动力学稳定性)，

胶团双电层结构及胶粒表面的水化膜，阻止其互相聚结(即聚结稳定性)，所以溶胶系统在一段时间内可保持相对的稳定。其中聚结稳定性最重要。

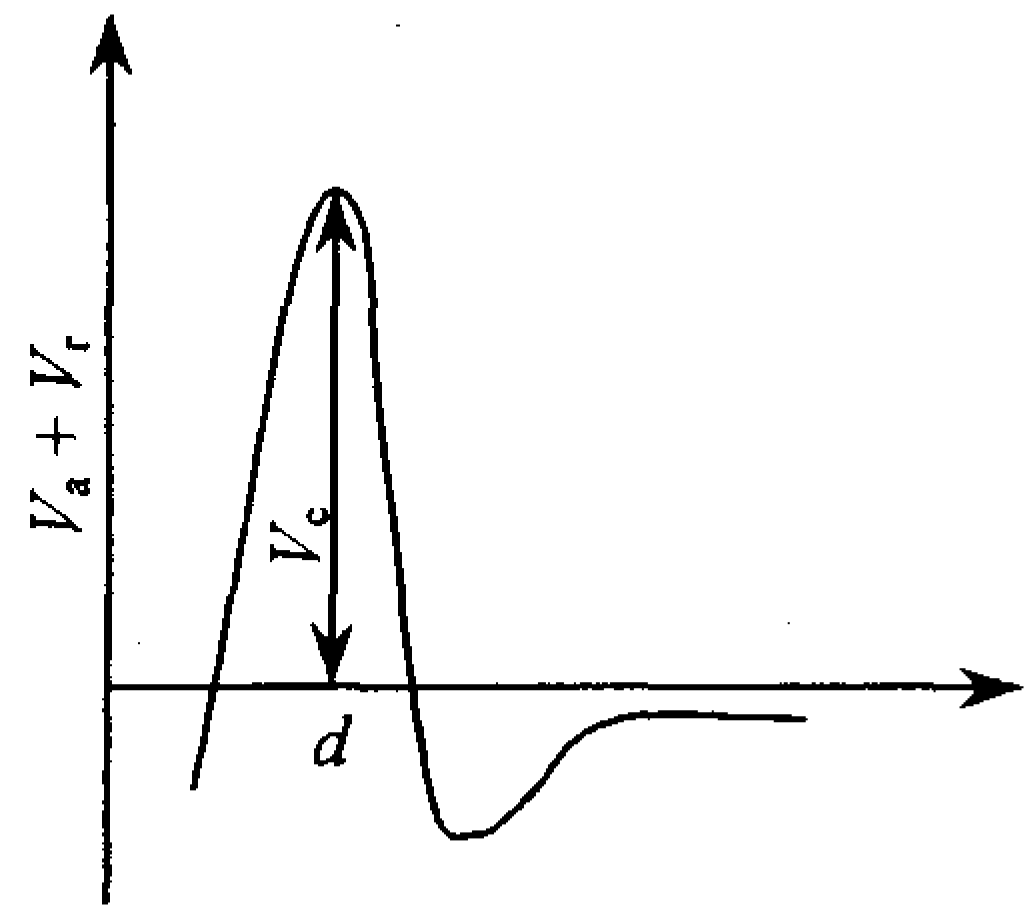


图 13-1

DLVO 理论能较好地阐述溶胶的聚结稳定性。该理论认为：胶粒之间同时存在促使其相互聚结的引力和阻碍其聚结的排斥力。前者在本质上和分子间范德华引力相同，但作用力与分子间距离的三次方成反比，是一种远程作用力；后者起源于胶粒表面双电层结构，当胶粒相互靠近至使其周围的离子氛相互重叠时，重叠区由于离子浓度较大而产生的渗透压阻碍胶粒靠近，溶胶的稳定性就取决于这两种力的相对大小。胶粒间的距离(d)与总作用能(吸引能 V_a +排斥能 V_r)的关系如图 13-1 所示。胶粒要互相聚结必须克服一定的能叠 V_c。

② 电解质对溶胶聚沉作用的影响：影响溶胶聚沉的因素很多，其中电解质的影响最重要，从大量的实验总结出如下规律：

起聚沉作用的主要是带有与胶粒相反电荷的离子，且价数越高，聚沉能力越强，同价离子的聚沉能力也有不同，能与胶体形成不溶物的反离子聚沉能力较强；与胶粒具有相同电荷的离子对聚沉也有影响，其价数越高，聚沉能力越低；有机离子具有很强的聚沉能力。

2. 乳状液

(1) 乳状液及其类型

乳状液是由一种或几种液体以小液滴的形式分散在另一种与其不相溶的液体中所形成的多相分散系统。分散度比憎液溶胶低很多，分散相的粒径大约在 10^{-5}~10^{-7}m 之间，是热力学不稳定系统。

要使乳状液有一定稳定性，必须有乳化剂存在，这是由于乳化剂能降低油-水界面张力，并能在界面形成有一定机械强度的膜，用离子型表面活性剂作乳化剂的乳状液，能在油-水界面形成双电层。

乳状液可分为水包油型(O/W)和油包水型(W/O)两种。乳状液为何种类型，主要与乳化剂的性质有关，通常与两种液体的相对量无关，可以通过稀释法、染色法和电导法等来鉴别。

(2) 微乳状液

由水、油、表面活性剂和助表面活性剂等四个组分以适当的比例可以自发形成分散颗粒很小(通常在 $10^{-8}\sim2\times10^{-7}$m 之间)的乳状液，称微乳状液。

助表面活性剂可使油-水界面张力进一步下降，甚至为负值，也能增加界面膜的流动性，后者使微乳状液容易生成，前者使生成的微乳状液稳定。

微乳状液中液滴大小介于乳状液和胶束之间，透明或半透明，是热力学稳定性极高的系统。

3. 高分子溶液

(1) 高分子溶液的特征

高分子溶液的溶质分子的大小与胶粒相仿，它们均不能透过半透膜，扩散速度较慢。但高分子溶液属于分子分散的、热力学稳定的均相系统。

(2) 高分子溶液的渗透压

高分子溶质的柔性和溶剂化，使溶液的渗透压比相同浓度的小分子溶液大，可用下列公式表示：

$$\pi = RT\left(\frac{c}{M} + A_2c^2\right)$$

式中，π为渗透压；R 为气体常数；M 为溶质摩尔质量；c 为浓度；A_2 为常数，A_2 与高分子的形态、高分子和溶剂的相互作用有关。

(3) 高分子溶液的粘度

与普通低分子溶液相比，高分子溶液具有很高的粘度，不服从牛顿粘性定律，但符合哈金斯(Huggins)公式：

$$\frac{\eta_{sp}}{c}=[\eta]+k'[\eta]^2c$$

式中，η_{sp}/c 为比浓粘度；[η]为特性粘度；c 为浓度；k' 为哈金斯常数。溶液的特性粘度[η]与高分子的粘均相对摩尔质量的关系为：

$$[\eta]=KM_{\eta}^{\alpha}$$

式中，K 和 α 为与溶剂、大分子化合物及温度有关的经验常数。

(4) 高分子溶液的超速离心沉降

高分子溶液的溶质在超离心机中会发生下沉，其沉降速度与其相对分子质量有关，由此可以测定高分子化合物的摩尔质量 M：

$$M=\frac{RT}{D(1-V\rho_0)}\cdot\frac{\ln\frac{x_2}{x_1}}{\omega^2(t_2-t_1)}$$

式中，V 为高分子溶质比容；ρ_0 为介质密度；ω 为超离心机的角速度；x 为分界面离转轴中心的距离；t 为时间。

4. 凝胶

由高分子溶液或溶胶的分散质粒在一定条件下相互联结，构成空间网状结构，其间含大量的分散介质，失去流动性的系统，称为凝胶。

凝胶由固-液(气)两相组成，属胶体分散系统，但分散相和分散介质都是连续相，呈半固态，无流动性，显示出固体的力学性质，如具有一定的强度，弹性和屈服值等，也具有液态的某些性质，如扩散性等。

凝胶分为弹性凝胶和刚性凝胶两类。

凝胶具有离浆作用(脱水收缩)；低浓的凝胶中，低分子的扩散速度与纯液体相近；弹性凝胶具有膨胀作用。

例题解析

[题 1] 填空题

(1) 氢氧化铁溶胶显______色，胶粒直径的大小在______m之间。由于氢氧化铁溶胶胶粒带______电荷，所以通过直流电时，在______附近颜色逐渐变深。

(2) 将某血浆蛋白置于直流电场中，调整 pH 值，该血浆蛋白当 pH$\geqslant$4.72 时移向正极；当 pH$\leqslant$4.68 时移向负极，其等电点范围是______。

(3) 向溶胶中加入______可溶性高分子，可使溶胶聚沉，其聚沉作用主要是__________效应。当高分子浓度______时，溶胶的聚结稳定性可显著提高，其聚结稳定作用主要是________。

(4) 凝胶可分为______和______两类，吸收液体后______。

(5) 在微乳状液中，常常加入一定浓度中等链长的醇，此类物质称______，其作用有____________。

(6) 在凝胶中，分散颗粒间的联结力有____________。

(7) 丁铎尔效应是光______所引起的，其强度与入射光波长的______次方成______比例。

(8) 牛顿流体的粘度与温度______，与切力和切速______，非牛顿流体的类型有______、______和______。流体的粘度随切速的增加而减小的现象，称______，反之称______。

(9) 根据 DLVO 理论，溶胶的聚结稳定性取决于胶粒之间促使其______的吸引能和阻碍其聚结的______能的相对大小。

(10) 乳状液的类型可分为______和______两类，亲水性固体粉末和憎水性固体粉末可分别作为______型和______型乳状液的乳化剂。

解 (1) 红； 10^{-9}~10^{-7}；正；负极

(2) $4.68 < pH < 4.72$

(3) 少量； 桥联，脱水和电中和；足够高；空间稳定效应

(4) 刚性凝胶；弹性凝胶；刚性凝胶的体积基本不变，而弹性凝胶的体积发生明显变化

(5) 助表面活性剂；增加界面膜流动性，降低表面张力、调节主表面活性剂的 pH 值。

(6) 范德华力、氢键、化学键

(7) 散射作用；4；反

(8) 有关；无关；塑性体；假塑体；膨胀体等；切稀作用；切稠作用

(9) 相互聚结；排斥

(10) O/W 型；W / O 型；O / W；　W/O

[题 2]　选择题

(1) 溶胶的基本特性之一是(　　)。

A. 热力学上和动力学上皆属不稳定系统

B. 热力学上为不稳定系统，动力学上为稳定系统

C. 热力学上为稳定系统，动力学上为不稳定系统

D. 热力学上与动力学上皆属稳定系统

(2) 对于有过量 KI 存在的 AgI 溶胶，哪一种电解质的聚沉能力最强。(　　)

A. $K_3[Fe(CN)_4]$　　B. $MgSO_4$　　C. $FeCl_3$　　D. $MgCl_2$

(3) 用半透膜分离溶胶与胶体溶液的方法叫做(　　)。

A. 过滤　　B. 电泳　　C.渗析　　D. 沉降

(4) 下列不属于电动现象的是(　　)。

A. 电导　　B. 电泳　　C. 沉降电势　　D. 电渗

(5) 下列对电动电势 ξ 不正确描述的是(　　)。

A. ξ 电势表示胶粒溶剂化层界面到均匀液相内的电势

B. 少量外加电解质易引起 ξ 电势值的变化

C. ξ 电势的绝对值总是大于热力学电势

D. ξ 电势的绝对值越大，溶胶越稳定

(6) 观察胶体粒子的大小和形状要用(　　)。

A. 普通显微镜　　　　B. 超显微镜

C. 电子显微镜　　　　D. B 和 C

(7) 测定大分子溶液中大分子化合物的平均摩尔质量，不宜采用(　　)。

A. 光散射法　　　　B. 冰点降低法

C. 粘度法　　　　D. 渗透压法

(8) 要使溶胶稳定，系统中(　　)存在。

A. 应有大量的电解质　　　　B. 应有少量的电解质

C. 不能有任何电解质　　　　D. 大分子电解质

(9) 在等电点，两性电解质或溶胶在电场中(　　)。

A. 不移动　　　　B. 向正极移

C. 向负极移动　　　　D. 不能确定

(10) 水包油(O/W)型乳状液(　　)。

A. 易于分散在油中　　　　B. 有导电性

C.无导电性　　　　D. 不需用乳化剂

解　(1) B

(2) C。I^-是电位离子，胶体粒子带负电荷。

(3) C

(4) A。电动现象包括电泳、电渗、沉降电势和流动电势。

(5) C。少量外加电解质对热力学电势影响不大，而对ξ电势产生显著影响，可以使ξ降低至零，甚至改变符号，ξ的绝对值总是小于热力学电势。

(6) C。普通显微镜观察不到胶体粒子，超显微镜观察到的是胶粒的发光现象，而不是其本身。

(7) B。大分子的稀溶液，溶质的分子数目不多，冰点降低效应很小，难以准确测定。

(8) B。胶粒表面吸附了溶液中的离子才能稳定存在，少量的电解质是稳定剂。

(9) A。在等电点，胶粒或两性电解质不带净电荷。

(10) B。O／W 型乳状液系统，水是连续相，能导电，乳状液能分散在水中而不易分散在油中。

[题 3]　为什么晴朗的天空呈蓝色，晚霞呈红色？

解　分散在空气中的尘埃和雾滴等粒子，半径在 10^{-9}~10^{-6}m 之间，构成胶体分散系统，分散相粒子对光产生散射作用，根据雷莱公式，散射光的强度与入射光波长的四次方成反比，因此，入射光的波长越短，则散射越强。如果入射光为白光，则其中波长较短的蓝色和紫色光散射作用最强，而波长较长的红色光散射较弱，主要产生透射，所以晴朗的天空呈现蓝色是尘埃等粒子对太阳光散射的结果，而晚霞呈现的红色则是透射光的颜色。

[题 4]　憎液溶胶是热力学上的不稳定系统，为什么它能在相当长的时间内稳定存在？

解　溶胶能稳定存在的原因有三：①胶体粒子较小，有较强的布朗运动，能阻止其在重力作用下的沉降，即具有动力稳定性；②胶粒表面具有双电层结构，当胶粒相互接近时，同性电荷的静电斥力及离子氛的重叠区由于过剩离子产生的渗透压，阻碍胶粒的聚结，即具有聚结稳定性；③由于带电离子都是溶剂化的，在胶粒表面形成一层溶剂化膜，溶剂化膜有一定的弹性，其中的溶剂有较高的粘度，使之成为胶粒相互接近时的机械障碍。聚结稳定性是溶胶能稳定存在的最重要因素。

[题 5]　写出由 $FeCl_3$ 水解得到的 $Fe(OH)_3$ 胶团的结构。物质量浓度相同的 NaCl、$MgCl_2$、$AlCl_3$、$MgSO_4$、Na_2SO_4 各溶液，对 $Fe(OH)_3$ 溶胶聚沉能力强弱的次序如何？

解　$Fe(OH)_3$ 固体微粒表面易吸附溶液中的 FeO^+离子而带正电，Cl^-则为反离子，胶团的结构为

$$\{[Fe(OH)_3]_m \cdot nFeO^+(n-x)\,Cl^-\}^{x+} \cdot xCl^-$$

对溶胶起聚沉作用的主要是与胶粒带的电荷符号相反的离子，该离子的价数越高，聚沉能力越强。对于同电性离子，通常价数越高，聚沉能力越弱，由此可判断聚沉能力的强弱大致为：

$$Na_2SO_4 > MgSO_4 > AlCl_3 > MgCl_2 > NaCl$$

[题 6]　为什么在新生成的 $Fe(OH)_3$ 沉淀中加入少量的稀 $FeCl_3$ 溶液，沉淀会溶解？如再加入一定量的硫酸盐溶液，又会析出沉淀？

解　在新生成的 $Fe(OH)_3$ 沉淀中加入少量的稀 $FeCl_3$ 溶液时，$Fe(OH)_3$ 固体表面优先吸附溶液中的 Fe^{3+} 而形成双电层结构的胶粒，使沉淀溶解为溶胶。此种现象称为胶溶作用。加入的 $FeCl_3$ 是稳定剂。当再加入一定量的硫酸盐时，有较多的与固体表面电荷相反的离子 SO_4^{2-} 进入紧密层或溶剂化层，双电层的厚度变薄，ξ 电势值下降，致使溶胶失去稳定性而聚沉。

[题 7]　试比较溶胶与大分子溶液的异同点。

解　两者的相同点在于，高分子溶液中的溶质分子与溶胶中的分散相粒子大小都在 10^{-7}~10^{-9}m 范围内，扩散速度比较慢，均不能透过半透膜。两者的不同点在于，溶胶是多相的热力学不稳定系统，不服从相律，由于胶粒带电而能暂时稳定存在，对电解质很敏感。而高分子溶液是热力学稳定的均相系统，服从相律，稳定的主要原因是溶质的溶剂化作用，对电解质不敏感。溶胶有较强的丁铎尔效应，而大分子溶液的丁铎尔效应弱。

[题 8]　什么是盐析？它与电解质对溶胶的聚沉作用有何不同？

解　在高分子溶液中加入一定量的电解质，可使高分子的溶解度降低而析出沉淀的现象称盐析。电解质对高分子的盐析与其对溶胶的聚沉在作用的机理上不同。对于溶胶，加入电解质会使更多的反离子进入紧密层而降低胶粒所带的电荷，从而使 ξ 电势降低，溶胶的聚结稳定性被破坏，发生聚沉。而盐析是盐的离子发生较强的溶剂化作用，使溶液中水的活度降低，造成盐离子与高分子溶质争夺水，而使高分子化合物的溶解度下降而析出。离子的水化能力越强，盐析能力越强，离子水化能力强而不利于溶胶的聚沉，所以，电解质对溶胶的聚沉能力的感胶离子序和对高

分子溶液盐析能力的感胶离子序往往相反。高分子溶液发生盐析所需电解质的浓度远大于溶胶聚沉所需电解质的浓度。盐析产生的沉淀，除去电解质后可重新溶解，而电解质对溶胶的聚沉通常不能逆转。

[题 9] 什么是电动现象？

解 溶胶在外电场作用下，分散相与分散介质之间的相对运动，以及在外力作用下分散相与分散介质之间发生相对移动时产生的电势差，均称为电动现象。前者包括电泳与电渗，后者包括流动电势与沉降电势。

[题 10] 有两个充满了电解质溶液的容器，中间用一个由 AgCl 制成的多孔塞，使两容器连通。在靠近多孔塞的两侧放入两只平行板电极并通直流电，问：

(1) 当溶液为 $0.020\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 稀溶液时溶液流向何方？

(2) 当 NaCl 溶液的浓度增加时，在相同外加电动势下溶液流速有何变化？

(3) 用 $AgNO_3$ 溶液代替 NaCl 溶液时，溶液流向何方？

解 (1) 在多孔的 AgCl 表面上，选择性地吸附 NaCl 溶液中的 Cl^-，使毛细管表面带负电荷，溶液相带正电荷，在外电场的作用下，溶液中离子向负极流动。

(2) 当 NaCl 溶液的浓度增加时，将有较多的 Na^+ 进入紧密层，使胶粒所带的净负电荷减少，ξ 电势降低，由电渗公式可知，溶液流动的速率变慢。当 NaCl 的浓度足够大时，$\xi=0$，达到等电点，溶液不会流动。

(3) 当用 $AgNO_3$ 代替 NaCl 溶液时，AgCl 表面将选择性地吸附 Ag^+，使毛细管表面带正电荷，反离子 NO_3^- 则以扩散状态分散在溶液中，使溶液带负电荷，在外加电场作用下，溶液离子向正极流动。

[题 11] 为什么两种互不混溶的纯液体不能形成稳定的乳状液？乳化剂为什么对乳状液有稳定作用？

解 两种互不相溶的纯液体分散为乳状液的过程，系统的表面积 A 增大，$\Delta G=\sigma \mathrm{d}A>0$，在定温定压下是一个非自发过程。乳状液分散相液滴相互聚集而与分散介质分离的过程，系统的表面积 A 减小，$\Delta G=\sigma \mathrm{d}A<0$，是自发过程，所以两种不相溶纯液体不可能形成稳定的乳状液。在乳化剂存在时，溶液表面的吸附作用，使已形成乳状液的系统界面张力下降，在热力学上，分散液滴相互聚结倾向减小，此外，乳化剂在液滴表面会形成有一定强度的膜，能阻碍分散相液滴相互碰撞而结合。对于离子型表面活性剂，液滴表面带电荷，同性电荷的相互排斥，提高了乳状液的稳定性。

[题 12] 比较乳状液、微乳状液和胶束溶液的异同点。

解 乳状液、微乳状液和胶束溶液的比较列表如下

	乳状液	微乳状液	胶束溶液
颗粒大小	>0.1μm	10nm~几百 nm	1nm~几十 nm
类型	O/W,W/O	O/W,W/O 双连续相	O/W,W/O
界面张力	几十 $\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$	10^{-6}~$10^{-2}\mathrm{N \cdot m^{-1}}$	1~40$\mathrm{mN \cdot m^{-1}}$
	乳状液	微乳状液	胶束溶液
颗粒形状	一般为球型	球形	各种形状
透光性	不透明	透明	透明
稳定性	不稳定	稳定	稳定
表面活性剂及用量	少，不必加辅助剂	多，另加辅助剂	超过 CMC 即可
组成	三组分：表面活性剂、水、油	三组分：非离子型表面活性剂、油、水(或盐水) 四组分：离子型表面活性剂、油、辅助剂、水(或盐水)	二组分：表面活性剂、水或油．三组分：表面活性剂、水、油
O/W 型的增容量	与油不混溶	10~25 个油分子/每个表面活性剂分子	2 个油分子/每个表面活性剂分子
W/O 型的增容量	与水不混溶	75~150 个水分子/每个表面活性剂分子	10~30 个水分子/每个表面活性剂分子

[题 13] 在碱溶液中用甲醛还原 $HAuCl_4$ 制备金溶胶。

$$HAuCl_4+5NaOH \longrightarrow NaAuO_2+4NaCl+3H_2O$$

$$2NaAuO_2+3HCHO+NaOH \longrightarrow 3Au+3HCOONa+2H_2O$$

$NaAuO_2$ 是该溶胶的稳定剂，写出胶团结构式并指明胶粒的电泳方向。

解　根据固体表面对离子的吸附规律，胶核$[Au]_m$ 优先吸附与其组成相同的离子 AuO^-_2，使其表面带负电荷，Na^+是反离子，金溶胶的胶团结构式为：

$$\{[Au]_m \cdot nAuO^-_2 \cdot (n\text{-}x)Na^+\}^{x-} \cdot xNa^+$$

胶粒带负电荷，电泳时向正极移动。

[题 14] 用相同方法制成两份硫溶胶，其中一份溶胶的浓度为 $0.01 mol \cdot dm^{-3}$，用相同频率与强度的入射光测得两份溶胶的散射光强度之比 $I_1/I_2=10$，试求第二份溶胶的浓度。

解　根据雷莱公式：

$$I = K\frac{cV^2}{\lambda^4}(\frac{n_2^2-n_1^2}{n_1^2+2n_2^2})I_0$$

式中，c 是溶胶的浓度。由题意知 λ、I_0、V、n_1、n_2 都相同，所以

$$\frac{I_1}{I_2}=\frac{c_1}{c_2}$$

$$c_2=(0.1\times 1/10)\ mol \cdot dm^{-3} = 0.01 mol \cdot dm^{-3}。$$

[题 15] 某溶胶粒子的半径为 $2.12\times 10^{-7}m$，观察其布朗运动，经若干次实验，平均观察时间 1 分钟，测得粒子的平均位移 $10.44\times 10^{-6}m$，实验温度 290.2K，溶液的粘度系数为 $1.10\times 10^{-3}Pa \cdot s$，求阿伏加德罗常数 L。

解　由爱因斯坦公式：

$$\overline{x} = \sqrt{\frac{RT}{L}\frac{t}{3\pi\eta r}}$$

得

$$L=\frac{RT}{\bar{x}^2}\cdot\frac{t}{3\pi\eta r}$$

$$=\frac{8.314\times290.2\times60}{(10.44\times10^{-6})^2\times3\times3.14\times1.10\times10^{-3}\times2.12\times10^{-7}}\text{mol}^{-1}$$

$$=6.04\times10^{23}\text{mol}^{-1}$$

[题16]　20℃时，肌红朊的比容为 $7.49\times10^{-4}\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$，在水中的扩散系数 D=$12.4\times10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$，水的粘度系数 $\eta=1.005\times10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$，求肌红朊的平均摩尔质量。

解　设肌红朊是半径为 r 的球形分子，平均摩尔质量为 M，则

$$M=\frac{4}{3}\pi r^3\rho L$$

因为　$D=\dfrac{RT}{6\pi\eta rL}$　所以　$r=\dfrac{RT}{DL\cdot6\pi\eta}$

$$M=\frac{4}{3}\pi L\rho\left(\frac{RT}{DL\cdot6\pi\eta}\right)^3$$

$$=\left[\frac{4}{3}\times3.14\times\frac{6.02\times10^{23}}{7.49\times10^{-4}}\times\left(\frac{8.314\times293}{12.4\times10^{-11}\times6.02\times10^{23}}\cdot\frac{1}{6\times3.14\times1.005\times10^{-3}}\right)^3\right]\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=17.2\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题 17]　298.2K 时，粒子半径为 $3.00\times10^{-8}\text{m}$ 的某溶胶，在重力场中达沉降平衡，高度差为 $1.00\times10^{-4}\text{m}$ 的两处，同体积内所含胶粒数之比为 1.669，已知粒子的密度为 $1.93\times10^{4}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，分散介质的密度为 $1.00\times10^{3}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，试计算阿伏加德罗常数。

解　由沉降平衡公式：

$$RT\ln\frac{N_2}{N_1}=-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)gL(h_2-h_1)$$

得　$L=\dfrac{RT\ln(N_2/N_1)}{-(4/3)\pi r^3(\rho-\rho_0)g(h_2-h_1)}$

$$=\frac{8.314\times 298.2\ln(1/1.669)}{-\frac{4}{3}\times 3.14\times(3.00\times10^{-8})^3\times(1.93\times10^4-1.00\times10^3)\times 9.80\times 1.00\times10^{-4}}\text{mol}^{-1}$$

$=6.26\times10^{23}\text{mol}^{-1}$

[题 18] 某蛋白质溶液放入超离心机中旋转，离心加速度 a 为 $1.18\times10^6\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$，测得溶液界面向外移动速度为 $5.10\times10^{-7}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$，又由实验测得此溶液的扩散系数 D 为 $2.31\times10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$，已知实验温度为 298.2K，蛋白质和分散介质的密度分别为 $1.33\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $1.00\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$。求蛋白质的摩尔质量。

解 蛋白质溶液在离心场中达沉降平衡时，

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_{粒}-\rho_{介})a=6\pi\eta r\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)$$

由

$$D=\frac{RT}{L}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}$$

得

$$6\pi\eta r=\frac{RT}{DL}$$

所以

$$M=\frac{4}{3}\pi r^3\rho_{粒}L=\frac{RT\left(\frac{dx}{dt}\right)}{Da[1-(\rho_{介}/\rho_{粒})]}$$

$$=\frac{8.314\times298.2\times5.10\times10^{-7}}{2.31\times10^{-11}\times1.18\times10^6\times\left(1-\frac{1.00\times10^3}{1.33\times10^3}\right)}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=1.87\times10^2\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

[题 19] 用 Sb_2S_3 溶胶进行电泳实验，在相距为 0.385m 的两极上外加电压 210V,通过电流的时间为 36 分 12 秒,引起溶胶界面向阳极移动 0.032m，已知该溶胶分散介质的相对介电常数 $\varepsilon_r=81.1$，粘度系数 $\eta=1.03\times10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$，试计算 Sb_2S_3 溶胶的 ξ 电势。

解 设 Sb_2S_3 溶胶为球形粒子，则

$$\xi=1.5v\eta/(\varepsilon E)=1.5v\eta/(\varepsilon_r\varepsilon_0E)$$

而 $v=[0.032/(36\times60+12)]\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}=1.47\times10^{-5}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

$$E=\frac{210}{38.5\times10^{-2}}\text{V}\cdot\text{m}^{-1}=545.5\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$$

所以 $$\xi=\frac{1.5\times1.47\times10^{-5}\times1.03\times10^{-3}}{81.1\times8.85\times10^{-12}\times545.5}\text{V}=5.80\times10^{-2}\text{V}$$

[题 20] 在三个各盛有 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $Fe(OH)_3$ 溶胶的烧杯中分别加入 NaCl、Na_2SO_4 和 Na_3PO_4 溶液使溶胶发生聚沉，最少需加入电解质的数量如下：

	NaCl	Na_2SO_4	Na_3PO_4
$c/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	1.00	5.00	3.33×10^{-3}
V/dm^3	0.021	0.125×10^{-3}	7.40×10^{-3}

试计算各电解质的聚沉值、聚沉能力之比，指出胶粒带电的符号。

解 根据聚沉值的定义及实验数据，三种电解质聚沉值分别计算如下：

$$c(\text{NaCl})=\frac{1.00\times0.021}{0.020+0.021}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}=0.512\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)=\frac{5.00\times10^{-3}\times0.125}{0.020-0.125}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}=4.31\times10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Na}_3\text{PO}_4)=\frac{3.33\times10^{-3}\times7.40\times10^{-3}}{0.020+7.40\times10^{-3}}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$
$$=8.99\times10^{-4}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

聚沉能力之比

$$\text{NaCl}:\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{Na}_3\text{PO}_4=1/0.512:1/4.31\times10^{-3}:1/8.99\times10^{-4}$$
$$=1:119:570$$

随阴离子价数的增加，聚沉能力显著增强，所以，胶粒带正电。

[题 21] 已知水和玻璃界面的 ξ 电势为 0.050V，问 298.2K 时，若在直径为 1.00×10^{-3}m，长为 1.00m 的毛细管两端加上 40V 电压，则水通过该毛细管的电渗流量为若干？已知水的粘度系数 $\eta=1.00\times10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$，相对介电常数 $\varepsilon_r=80$。

解 由电渗公式 $\xi=\eta v/\varepsilon E$ 知，液体相对固体的运动速率为 $v=\xi\varepsilon E/\eta$，电渗流量即单位时间内水流出的体积：

$$V=\pi r^2 v=\frac{\pi r^2\xi\varepsilon E}{\eta}$$

$$=\frac{3.14\times(5.0\times10^{-4})^2\times0.05\times80\times8.85\times10^{-12}\times40}{1.0\times10^{-3}}\mathrm{m^3\cdot s^{-1}}$$

$$=1.1\times10^{-12}\mathrm{m^3\cdot s^{-1}}$$

[题 22] 298K 下测得相对分子质量为 1.52×10^4 和 6.69×10^5 的天然橡胶在甲苯中的特性粘度$[\eta]$分别是 $0.0317\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$ 和 $0.400\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$，求 298K 时，天然橡胶-甲苯溶液的经验公式$[\eta]=KM^\alpha$中的 K，α值。当 298k 时，测得某天然橡胶样品在甲苯中的$[\eta]=0.20\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}$，计算其粘均相对分子质量。

解 将有关数据代入公式$[\eta]=KM^\alpha$中，得：

$$\begin{cases}0.017=K\times(1.52\times10^4)^\alpha\\0.400=K\times(6.69\times10^5)^\alpha\end{cases}$$

解此方程组得：

$$K=5.0\times10^{-5}\mathrm{m^3\cdot kg^{-1}}\qquad\alpha=0.67$$

将该试样测得的$[\eta]$和计算所得的 K、α值代入公式$[\eta]=KM^\alpha$中得

$$0.200=5.0\times10^{-5}M^{0.67}\qquad M=2.38\times10^5$$

[题 23] 异丁烯聚合物溶于苯中，在 298.2K 时测得不同浓度下的渗透压，数据如下：

$c/\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$	5.0	10.0	15.0	20.0
Π/Pa	49.5	101.0	155.0	210.0

求该聚合物的摩尔质量。

解 高分子溶液的渗透压符合下列公式：

$$\Pi=RT\left(\frac{c}{M_n}+Ac^2+Ac^3+\cdots\right)$$

对于稀溶液，可近似写成：

$$\Pi = RT(\frac{c}{M_n} + Ac^2)$$

将上式改写为：

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + Ac$$

由实验数据计算各浓度下的Π/c 值，列表如下

c/kg·m^{-3}	5	10.0	15.0	20.0
$\frac{\Pi}{c}$ /Pa·kg^{-1}·m^3	9.90	10.1	10.3	10.5

作Π/c~c 图得一条直线，如图 13-2 所示，截距= RT / M_n = 9.70 Pa·kg^{-1}·m^3，所以

M_n=(8.314×298.2/9.70) kg·mol^{-1}

=256kg·mol^{-1}

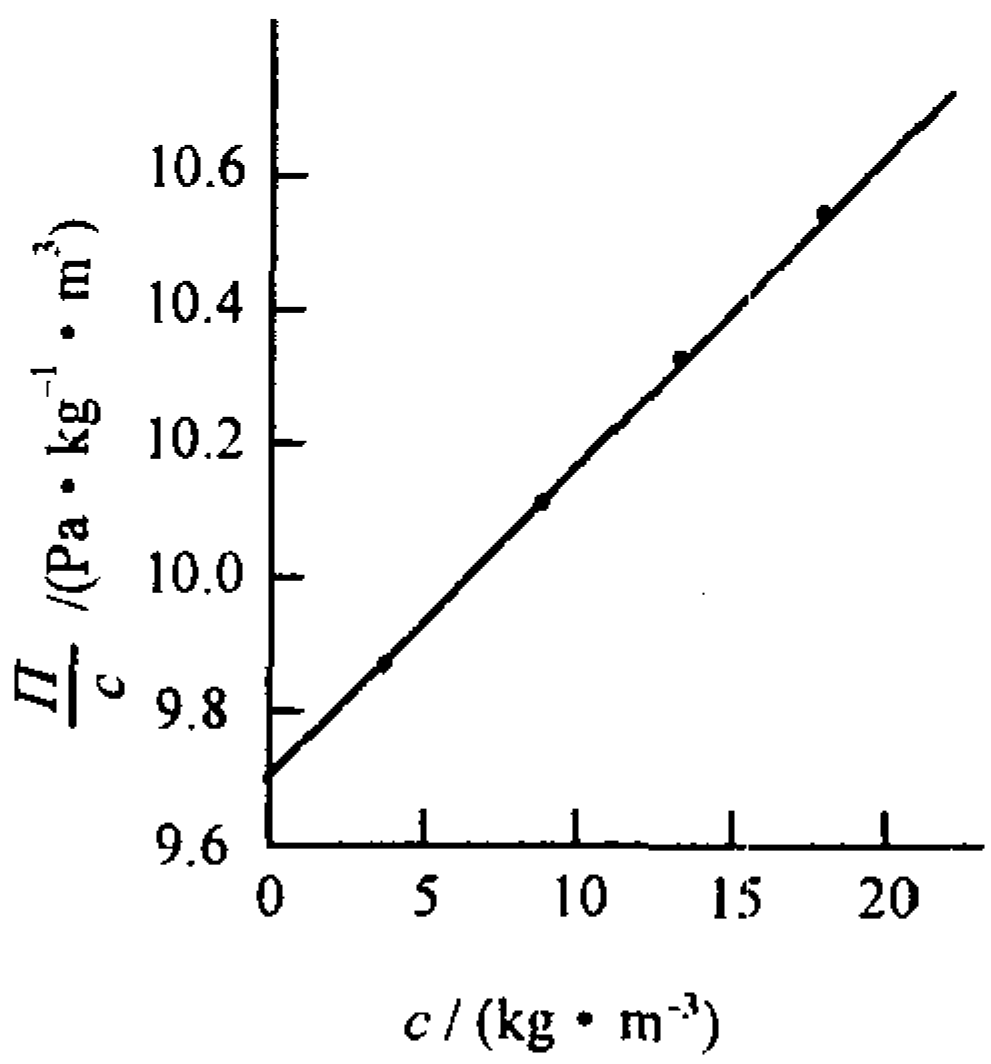


图 13-2

[题24] 浓度为 0.01 mol·dm^{-3}的胶体电解质(可表示为 $Na_{15}X$)水溶液被置于渗透膜的一边，而在膜另一边是等体积的浓度为0.05mol·dm^{-3}的氯化钠水溶液。达到唐南(Donnam) 平衡时，扩散进入含胶体电解质水溶液中的氯化钠的分数是多少?

解 设达到唐南平衡时每升 NaCl 溶液中有 x mol 的 NaCl 扩散到胶体电解质溶液中，根据唐南平衡原理，有：

$$x(0.15+x) = (0.05-x)^2, \quad x = 0.01\text{mol}$$

所以扩散进入胶体电解质溶液中的氯化钠的分数为 0.01/0.05＝0.2。

习 题 精 粹

1. 判断题

(1) 在相同温度及浓度下，同一高聚物在良性溶剂中的散射光强度小于在不良性溶剂中的散射强度。( )

(2) 由于微乳状液比宏乳状液的比表面和表面自由能大，所以微乳状液比宏乳状液更不稳定。( )

(3) 溶胶中胶粒的布朗运动就是本身热运动的反映。( )

(4) 要观察到真实胶粒的形状和大小，不能使用普通显微镜，要借助超显微镜。( )

(5) 溶胶在等电点时，其热力学电势和电动电势均为零。( )

(6) 大分子溶液的盐析现象是由于电解质降低了电动电势的结果。( )

(7) 在外加电解质的作用下，溶胶胶团的双电层被压缩到与溶剂化层重合时，ξ电势为零。( )

(8) 动力稳定性是溶胶所具有的三个最基本的特性之一。( )

(9) 乳状液、泡沫、悬浮液和憎液溶胶均属多相的聚结不稳定性系统。( )

(10) 高分子溶液和憎液溶胶的颗粒尺寸在 1~100nm 之间，它们均属多相的热力学不稳定系统。( )

2. 已知某蛋白质密度 $\rho=1.30\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，用该蛋白质配制的溶液，粘度为 $\eta=0.1\times10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$，在温度 T 为 298K 时，扩散系数 $D=82.83\times10^{-8}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$，求该蛋白质的平均摩尔质量。

3. 用超显微镜观察汞溶胶的沉降平衡现象，在高度 $5\times10^{-2}\text{m}$ 处，每 dm^3 溶胶中含 4.0×10^5 个胶粒，在 $5.02\times10^{-2}\text{m}$ 处，每 dm^3 溶胶中含 2.0×10^5 个胶粒。实验时温度为 293.2K,汞的密度 $\rho=13.6\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，设粒子为球形，求胶粒平均半径。

4. 某溶液中粒子的平均直径为 $4.20\times10^{-9}\text{m}$，设其粘度和纯水相同，$\eta=1.00\times10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{s}$，试计算：(1) 298.2K 胶粒的扩散系数 D, (2) 在 1s 内由于布朗运动，粒子沿 x 轴方向的平均位移 $\bar{x}$ 。

5. 含有 2%蛋白质的水溶液，其中含两种蛋白质，摩尔质量分别为 $100\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $60\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$，物质的量相同，已知蛋白

质的密度为 $1.30\times10^3\ kg\cdot m^{-3}$，水的密度为 $1.00\times10^3 kg\cdot m^{-3}$，溶液粘度为 $1.00\times10^{-3} Pa\cdot s$，实验温度为 298.2K，把蛋白质分子作刚球处理，计算：

(1) 数均摩尔质量和质均摩尔质量；

(2) 两蛋白质分子的扩散系数之比；

(3) 沉降系数之比。

6. 有一水银的胶体溶液在重力场中达沉降平衡后，测得在某高度一定体积内有 386 个粒子，比它高 $1.00\times10^{-3}m$ 的相同体积内则只有 193 个粒子，实验温度为 293.2K，水银密度为 $13.6\times10^3 kg\cdot m^{-3}$，溶胶的密度为 $1.00\times10^3 kg\cdot m^{-3}$，粒子为球形，求其半径。

7. 293.2K 时，某高分子化合物在转速为 $50400r\cdot min^{-1}$ 的超离心机中沉降，20min 时其分界面距离离心机转轴中心为 $5.00\times10^{-2}m$，60 min 时分界面距离转轴中心为 $6.00\times10^{-2}m$，已知该高分子溶液的扩散系数 $D=6.0\times10^{-11}m^2\cdot s^{-1}$，比容 $V=7.50\times10^{-4}m^3\cdot kg^{-1}$ ，$\rho_0=1000kg\cdot m^{-3}$，求该高分子化合物的质均摩尔质量。

8. 对 As_2S_3 负溶胶做电泳实验，外加电压为 10V，两极相距 20.0cm，通电时间为 40.0min，测得溶胶界面向正极移动 $4.00\times10^{-2}m$，已知分散介质的相对介电常数 $\varepsilon_r=81.1$，粘度 $\eta=1.01\times10^{-3}Pa\cdot s$ 设粒子为球形，求溶胶的 ξ 电势。

9. 橡胶乳浊液在重力场中的分布数据如下：

高度 $h\times10^6$/m	5	35	65	95
相对粒子数	100	47	22.6	12

此粒子半径为 $2.12\times10^{-7}m$，橡胶乳浊液在 293.2K 时的密度为 $1.2067\times10^3 kg\cdot m^{-3}$，分散介质密度为 $1.0\times10^3 kg\cdot m^{-3}$，求阿伏加德罗常数。

10. 有一玻璃毛细管长 0.1m，直径 $1.0\times10^{-3}m$，毛细管两端的电势差为 200V。试计算 298.2K 时，水通过该毛细管的电渗

流量。已知玻璃与水界面上的 ξ 电势是–0.04V。298.2K 时，水的粘度是 8.9×10^{-4} Pa·s，相对介电常数为 78.5。

11．某高分子化合物样品中含相对分子质量为 1.0×10^{4} 的组分 2.0mol，相对分子质量为 1.0×10^{5} 的组分 6.0mol，相对分子质量为 1.0×10^{6} 的组分 2.0mol，计算该聚合物的相对 $\overline{M_n}$、$\overline{M_m}$、$\overline{M_\eta}$ 和 $\overline{M_z}$。(已知 $\alpha=0.6$。)

12．在 298.2K 时，实验测出聚丙烯腈的二甲替甲酰胺溶液渗透压(Π)数据如下：

$c\times10^{-3}$/kg·m^{-3}	1	2	3	4
Π/Pa	631.6	690.9	750.0	809.3

试求此高分子化合物的摩尔质量。

13．聚苯乙烯的苯溶液，其比浓粘度 (η_{sp}/c) 与浓度的关系数据如下：

c/g·(100cm^3)$^{-1}$	0.078	0.112	0.150	0.200
$\frac{\eta_{sp}}{c}$ / 100cm^3·g^{-1}	2.65	2.74	2.82	2.96

$K=1.03\times10^{-4}$g·(100cm)$^{-1}$，$\alpha=0.74$，试计算该聚合物的摩尔质量。

14．300K 时，在半透膜内为高分子电解质 RCl 溶液，浓度为 0.1mol·dm^{-3}，膜外为 NaCl 溶液，浓度为 0.5mol·dm^{-3}，高分子离子 R^+ 不能透过膜，试求平衡时溶液渗透压是多少？

习题精粹解答

1．(1) √ 在良性溶剂中，分散质与介质的折射率较接近。

(2) × 表面活性剂与辅助剂的存在，使界面张力大大降低，甚至达到超低界面张力。

(3) × 是介质分子热运动不断碰撞胶体粒子所引起的现象。

(4) × 超显微镜看到的是胶粒散射的光点，不是粒子本身的形状和大小，胶粒的形状与大小要借助电子显微镜观察。

(5) × 等电点时，溶胶的电动电势为零，在热力学上电势不为零，它主要与电势离子有关。

(6) × 盐析是盐的离子发生较强的溶剂化作用引起的。

(7) √

(8) × 溶胶的三个基本特性是：多相性，高分散性和在热力学上不稳定性。它不包括动力稳定性。

(9) √

(10) × 高分子溶液属均相的热力学稳定系统。

2. $$D=\frac{RT}{6\pi\eta rL}$$

$$\overline{M}=\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)\cdot\rho\cdot L=\frac{\rho}{162(L\pi)^2}\cdot\left(\frac{RT}{D\eta}\right)^3=1.6\times10^4\,\mathrm{kg{\cdot}mol^{-1}}$$

3. $$\ln\frac{N_1}{N_2}=\frac{LV}{RT}(\rho-\rho_0)g(h_2-h_1)$$

$$\ln\frac{4.0\times10^5}{2.0\times10^5}=\frac{6.022\times10^{23}V}{8.314\times298}(13.6-1.0)\times10^3\times9.8\times(5.02-5.00)\times10^{-2}$$

$$V=1.136\times10^{-22}\,\mathrm{m^3}$$

$$r=\sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}=3.0\times10^{-8}\,\mathrm{m}$$

4. (1) $$D=\frac{RT}{L}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}=1.04\times10^{-10}\,\mathrm{m^2{\cdot}s^{-1}}$$

(2) $$\bar{x}=\sqrt{2Dt}=1.44\times10^{-5}\,\mathrm{m}$$

5．(1) 100 克溶液中两种蛋白质的物质的量各为 1.25×10^{-4} mol。

$$\overline{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = 80\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = 85\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $D = \dfrac{RT}{L}\cdot\dfrac{1}{6\pi\eta r}$　　　$M = \dfrac{4}{3}\pi r^3\rho\cdot L$

$$\frac{D_1}{D_2} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{-\frac{1}{3}} = 0.843$$

(3) 沉降系数：　　　$S = \dfrac{1}{g}\left(\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)$

沉降平衡时

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g = 6\pi\eta r\left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\right)$$

$$\frac{S_1}{S_2} = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{100}{60}\right)^{\frac{2}{3}} = 1.41$$

6．
$$RT\ln\left(\frac{c_2}{c_1}\right) = \ln\frac{N_2}{N_1} = -Mg(1-\rho_0/\rho)(h_2-h_1)$$

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3\rho L\text{，}\quad r = 7.56\times10^{-8}\,\text{m}$$

7．
$$M = \frac{RT}{D(1-V\rho_0)}\cdot\frac{\ln\dfrac{x_2}{x_1}}{w^2(t_2-t_1)} = 4.42\times10^2\,\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

8．
$$\xi = \frac{1.5\eta v}{\varepsilon_0\varepsilon_r E} = 6.40\times10^{-2}\,\text{V}$$

9．胶粒在重力场中达沉降平衡的公式：

$$n = n_0 e^{-Kh}, \quad K = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_0 - \rho)Lg}{RT}$$

$\ln n = \ln n_0 - Kh$，作 $\ln n$-h 图得一直线，由直线斜率 $m= -K$，计算得：

$$L = 6.86 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

10. $$\overline{V} = \pi r^2 v = \pi r^2 \cdot \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r E\xi}{\eta} = 5.0 \times 10^{-11}\ \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

11. $$\overline{M}_n = \sum x_i M_i = 2.6 \times 10^5, \quad \overline{M}_m = \frac{\sum x_i M_i^2}{\sum x_i M_i} = 7.9 \times 10^5$$

$$\overline{M}_\eta = [\frac{\sum x_i (M_i)^{\alpha+1}}{\sum x_i M_i}]^{\frac{1}{\alpha}} = 7.2 \times 10^5, \quad \overline{M}_z = \frac{\sum x_i M_i^3}{\sum x_i M_i^2} = 9.7 \times 10^5$$

12．计算 $\frac{\Pi}{c}$ 的值，将 $\frac{\Pi}{c}$ 对 c 作图，得一条曲线，将其外推得：

$$\left(\frac{\Pi}{c}\right)_{c \to 0} = \frac{RT}{M} = 574\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}$$

$$M = 43.0\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

13．将 $\frac{\eta_{sp}}{c}$ 对 c 作图，得一条直线，直线截距

$$[\eta] = 2.45\text{g}^{-1} \cdot (100\text{cm}^3)$$

由公式 $[\eta] = KM^\alpha$，代入数据计算得：

$$M = 8.20 \times 10^5 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

14．先计算达到唐南平衡时膜两侧各种离子的浓度。

膜内	膜外
$R^+: 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$Na^+: 0.27\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$Cl^-: 0.33\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$Cl^-: 0.27\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$Na^+: 0.23\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	

$\Pi = \Delta cRT = 2.72 \times 10^5\ \text{Pa}$

第十四章　统计热力学基础

知 识 要 点

1. 微观粒子的运动形式与能级公式

(1) 微观粒子的运动形式、简并度与量子态

微观粒子的运动包括平动(t)、转动(r)、振动(v)、电子运动(e)及核运动(n)等。粒子的能量与各运动形式的能量间的关系为：

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n$$

各运动形式的能量是量子化的，与之相应的能量称为能级。能量最低的能级称为基态能级。某一能级所对应的所有不同量子状态的数目称为该能级的统计权重(符号 g，又称为简并度)。

微观粒子所处的运动状态称之为量子态。若系统处于某一量子态(或微观状态)的粒子数目为 n_j，该量子状态的能量为 ε_j，则系统的总粒子数 N 和总能量 U 分别为：

$$N = \sum n_j，\quad U = \sum n_j \varepsilon_j$$

(2) 各运动形式的能级公式

① 三维平动子的能级公式。质量为 m 的粒子在边长分别为 a、b、c 的矩形箱中平动时，其能级公式为：

$$\varepsilon_t = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

式中，(n_x, n_y, n_z) 表示三维平动子每个量子状态的一组量子数，其值只能取 1，2，3，…正整数；h 为普朗克常数。若为立方容

器$(a=b=c)$，则有：

$$\varepsilon_t=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$$

② 刚性转子(双原子分子) 的能级公式。双原子分子可近似为原子间距 R 保持不变的刚性转子，其能级公式为：

$$\varepsilon_r=J(J+1)(h/2\pi)^2/(2I)$$

式中，I 为转动惯量，$I=\mu R^2$；μ 为折合质量，$\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$；m_1 和 m_2 分别为两原子的质量；J 是转动量子数，其值为 0，1，2，…正整数。转动能级的简并度 $g_r=2J+1$。

③ 一维谐振子的能级公式。双原子分子中原子沿化学键方向的振动可近似为一维简谐运动；原子晶体中各原子在点阵点附近的振动，可近似为在空间互相垂直方向上三个独立的一维简谐运动。一维谐振子的能级公式为：

$$\varepsilon_v=(v+1/2)h\nu$$

式中，v 是振动量子数，其值为 0，1，2，…正整数；ν 为振动频率。振动能级的简并度 $g_{v,i}=1$，即一维谐振子的振动能级是非简并的。

2．能级分布与微态数

(1) 能级分布与状态分布

N 个粒子(分别以 n_0、n_1、n_2、…表示) 在各个能级(分别以 ε_0、ε_1、ε_2、…表示) 上的分布称为能级分布，简称分布。状态分布是指粒子在各量子态上的分布。一种能级分布 D 对应着一定的微态数 W_D，全部能级分布的微态数之和即为系统的总微态数 Ω。

(2) 系统分布的微态数

定域子系统　　$W_D=N!\prod_i\frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

定域子系统又称为可辨粒子系统，其中粒子有固定的平衡位置。如原子晶体就是可辨粒子系统。

离域子系统 $$W_D=\prod_i\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}$$

若 $n_i << g_i$(温度不太低时)，则 $W_D \approx \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$

离域子系统中各粒子彼此无法分辨，故又称为等同粒子系统。如气体就是等同粒子系统。

(3) 系统的总微态数

$$\Omega=\Omega(N、U、V)=\sum_D W_D$$

3. 最可几分布、平衡分布与玻尔兹曼分布

(1) 等几率定律

系统中各微态出现的几率相等，即 $P=1/\Omega$。P 为数学几率。

(2) 最可几分布与平衡分布

系统中粒子各分布方式拥有的微态数 W_D 不同，其中任一分布 D 出现的几率为：

$$P_D=W_D/\Omega$$

上式表明，微态数最大的分布，其出现的几率亦最大。系统中微态数最大的分布称为最可几分布(或最概然分布)。W_D 称为分布 D 的热力学几率，Ω称为系统总的热力学几率。

系统达到平衡时若粒子的分布方式不随时间变化而改变，这种分布称为平衡分布。摘取最大项原理证明，平衡分布即是最可几分布所能代表的那些分布。

(3) 玻尔兹曼分布

最可几分布(即平衡分布)时，粒子在能级 ε_i 上分布的粒子数 n_i 满足玻尔兹曼分布律：

$$n_i=\frac{N}{q}g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/(kT)}$$

符合上式的分布称为玻尔兹曼分布(即最可几分布，也代表平衡分布)。式中，k 为玻尔兹曼常数；T 为温度；q 为配分函数，

$$q=\sum_i g_i \mathrm{e}^{-\varepsilon_i/(kT)}$$

玻尔兹曼分布的意义：给出了当独立子系统达到最可几分布(即平衡分布) 时，粒子按能级或状态分布的规律；并引出了粒子的配分函数q这个重要的物理量；另外，在自然界中，有很多近似服从玻尔兹曼分布的实例，如大气中气体分子数沿垂直高度的分布，固体颗粒悬浮物在溶液中沉降达到平衡时随溶液高度的分布等。

配分函数的意义：粒子的配分函数q可以由粒子的微观性质进行计算，而将玻尔兹曼分布表达式代入$U=\sum_i n_i\varepsilon_i$，可得到$U$与$q$的关系，进而得到平衡系统中其它宏观热力学性质($H$、$S$、$C_{V,\mathrm{m}}$等) 与$q$的关系，即可由$q$计算宏观热力学性质。在统计热力学中，起到联系粒子的微观性质与系统宏观性质的桥梁作用的是配分函数。应该注意，配分函数是无量纲的纯数。

4. 配分函数的性质

(1) 配分函数的析因子性质

粒子的配分函数为各独立运动形式的配分函数之积，即

$$q=q_{\mathrm{t}}q_{\mathrm{r}}q_{\mathrm{v}}q_{\mathrm{e}}q_{\mathrm{n}}$$

式中，各运动形式的配分函数与各运动形式的能级、简并度有关，即

平动配分函数 $q_{\mathrm{t}}=\sum_i g_{\mathrm{t},i}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{t},i}/(kT)}$

转动配分函数 $q_{\mathrm{r}}=\sum_i g_{\mathrm{r},i}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{r},i}/(kT)}$

振动配分函数 $q_{\mathrm{v}}=\sum_i g_{\mathrm{v},i}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{v},i}/(kT)}$

电子运动配分函数 $q_{\mathrm{e}}=\sum_i g_{\mathrm{e},i}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{e},i}/(kT)}$

核运动配分函数 $q_{\mathrm{n}}=\sum_i g_{\mathrm{n},i}\mathrm{e}^{-\varepsilon_{\mathrm{n},i}/(kT)}$

(2) 能量零点的选择对配分函数值的影响

若以能量值ε_0的基态作为能量零点，则能级i的能量值ε_i为$\varepsilon_i^0=\varepsilon_i-\varepsilon_0$，由此得到相对于基态为能量零点时的配分函数$q^0$的表达式为：

$$q^0=\sum_i g_i \mathrm{e}^{-(\varepsilon_i-\varepsilon_0)/(kT)}$$

且
$$q^0=q\mathrm{e}^{\varepsilon_0/(kT)}=q\mathrm{e}^{h\nu/(2kT)}$$

① 因$\varepsilon_{\mathrm{t},0}\approx 0,\varepsilon_{\mathrm{r},0}=0$，故在常温下，$q_\mathrm{t}^0\approx q_\mathrm{t}$，$q_\mathrm{r}^0=q_\mathrm{r}$。

② 由于$\varepsilon_{\mathrm{v},0}=h\nu/2$，$q_\mathrm{v}^0=q_\mathrm{v}\mathrm{e}^{h\nu/(2kT)}$，$h\nu/(kT)$通常在 10 左右，所以$q_\mathrm{v}$与$q_\mathrm{v}^0$的差别不能忽略。电子运动和核运动因其基态能量很大而使对应的两种配分函数有明显的差别。

5. 粒子配分函数的计算

(1) 三维平动子配分函数的计算

$$q_\mathrm{t}=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$$

式中，V是粒子运动的空间体积。对立方容器，一个平动自由度的配分函数$f_\mathrm{t}=q_\mathrm{t}^{1/3}$。

(2) 转动配分函数的计算

对线性刚性转子(如双原子分子)：

$$q_\mathrm{r}=\frac{1}{\sigma\pi}\cdot\frac{2\pi IkT}{\hbar^2}=\frac{T}{\sigma\cdot\Theta_\mathrm{r}}$$

式中，σ为分子的对称数(对同核双原子分子，$\sigma=2$，对异核双原子分子，$\sigma=1$)；I为转动惯量；$\Theta_\mathrm{r}=\hbar^2/(2\pi Ik)$，为转动特征温度，$\hbar=h/(2\pi)$。

(3) 振动配分函数的计算

对一维谐振子：

$$q_\mathrm{v}=\frac{\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{v}/(2T)}}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{v}/T}},\quad q_\mathrm{v}^0=\frac{1}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{v}/T}}$$

式中，$\Theta_\mathrm{v}=h\nu/k$，为振动特征温度。

(4) 电子运动和核运动配分函数的计算

$$q_e = q_e^0 e^{-\varepsilon_{e,0}/(kT)} = \sum g_i e^{-\varepsilon_{e,i}/(kT)}$$
$$q_e^0 = q_e e^{\varepsilon_{e,0}/(kT)} = \sum_i g_{e,i} e^{-(\varepsilon_{e,i}-\varepsilon_{e,0})/(kT)}$$

大多数分子的电子基态与第一激发态之间的能量相差很大，除在很高温度外，可假定分子均处于电子基态，则 $q_e^0 = g_{e,0}$。对大多数双原子分子，$g_{e,0} = 1$。

$$q_n = q_n^0 e^{-\varepsilon_{n,0}/(kT)}, \quad q_n^0 = g_{n,0} = 常数$$

核运动通常也处于基态。

6. **热力学量与配分函数的关系**

(1) 系统的内能与配分函数的关系

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

内能的值与能量零点的选择有关，即

$$U^0 = U - N\varepsilon_0$$
$$U_t^0 = U_t = \frac{3}{2} NkT$$
$$U_r^0 = U_r = NkT \text{（线性气体分子）}$$
$$U_v^0 = Nk\Theta_v \frac{e^{-\Theta_v/T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}}$$

通常电子运动及核运动处于基态，故 $U_e^0 = 0$，$U_n^0 = 0$，因此，

$$U^0 = U_t^0 + U_r^0 + U_v^0 \quad 。$$

(2) 系统的熵与配分函数的关系

① 玻尔兹曼熵定理：　$S = k \ln \Omega$

② 摘取最大项原理：　$S = k \ln W_D$

③ 离域子系统：　$S = Nk \ln(q/N) + U/T + Nk$

且　$$S = S_t + S_r + S_v + S_e + S_n$$

式中，各独立运动的熵可表示为：

$$S_t = Nk \ln \frac{q_t^0}{N} + \frac{U_t^0}{T} + Nk\,; \quad S_r = Nk \ln q_r^0 + \frac{U_r^0}{T}$$

$$S_{\rm v}=Nk\ln q_{\rm v}^0+\frac{U_{\rm v}^0}{T};\qquad S_{\rm e}=Nk\ln q_{\rm e}^0+\frac{U_{\rm e}^0}{T}$$

$$S_{\rm n}=Nk\ln q_{\rm n}^0+\frac{U_{\rm n}^0}{T}$$

④ 定域子系统：　　　$S=N\ k\ln q+U/T$

定域子系统各独立运动熵的计算式与离域子系统类似。

应该注意，系统的熵值与能量零点的选择无关。

(3) 系统的赫姆霍兹函数与配分函数的关系

分别将U和S与q的关系代入$A=U-TS$，可得：

离域子系统：　　　$A=-kT\ln(q^N/N!)$

定域子系统：　　　$A=-kT\ln q^N$

压力：　　　$p=NkT(\partial\ln q/\partial V)_T$

在诸热力学量与q的关系中，$U\sim q$关系、$S\sim q$关系和$p\sim q$关系是三个基本关系式，其它热力学量与q的关系，如$H\sim q$、$G\sim q$、$A\sim q$关系等，均可依据定义式由上述基本关系式导出。

7. 理想气体的统计热力学性质

(1) 理想气体的热容

对单原子理想气体，由$C_{V,\rm m}=(\partial U_{\rm m}/\partial T)_V$及$U_{\rm m}\sim q$关系可推得：

$$C_{V,\rm m}=C_{V,\rm t}=\frac{3}{2}R$$

对双原子理想气体，当温度不太高时，$C_{V,\rm v}\approx 0$,故

$$C_{V,\rm m}=C_{V,\rm t}+C_{V,\rm r}=\frac{5}{2}R$$

当$T >> □_{\rm v}$时，$C_{V,\rm v}\approx R$ 。

(2) 理想气体的内能

单原子理想气体：　$U=\frac{3}{2}RT+U_0$

双原子理想气体：　$U=\frac{5}{2}RT+U_0$　　$(U_{\rm v}^0\approx 0)$

$$U=\frac{7}{2}RT+U_0$$

(振动量子效应不突出时，$U_{\mathrm{v}}^{0}=RT$)

(3) 理想气体的熵

由 $S\sim q$ 关系可导出：

平动熵 $$S_{\mathrm{t,m}}=R\ln\left\{\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\cdot\frac{V_{\mathrm{m}}}{L}\right\}+\frac{5}{2}R$$

$$=R\ln\left[\frac{\mathrm{e}^{5/2}(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\times\frac{kT}{p}\right]$$

转动熵

$$S_{\mathrm{r,m}}=R\ln\frac{T}{\Theta_{\mathrm{r}}\sigma}+R$$

振动熵

$$S_{\mathrm{v,m}}=R\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v}}/T}\right)^{-1}+R\,\Theta_{\mathrm{v}}T^{-1}\left(\mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{v}}/T}-1\right)^{-1}$$

电子运动熵 $S_{\mathrm{e,m}}=R\ln q_{\mathrm{e}}^{0}$

8. 理想气体的标准平衡常数

对理想气体反应：$a\mathrm{A}+b\mathrm{B}=l\mathrm{L}+m\mathrm{M}$，可以导出：

$$K^{\ominus}=\left(\frac{kT}{p^{\ominus}}\right)^{\sum\nu_{\mathrm{B}}}\left\{\prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{q_{\mathrm{B}}^{0}}{V}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}\right\}\mathrm{e}^{-\Delta_{\mathrm{r}}\varepsilon_0/(kT)}$$

式中，$\Delta_{\mathrm{r}}\varepsilon_0=\sum_{\mathrm{B}}\nu_{\mathrm{B}}\varepsilon_{0,\mathrm{B}}$。$K^{\ominus}$ 也可由下面的方法计算：

$$\ln K^{\ominus}=-\frac{1}{R}\Delta_{\mathrm{r}}\left(\frac{G_{\mathrm{m}}^{\ominus}-U_{0,\mathrm{m}}}{T}\right)-\frac{1}{RT}\Delta_{\mathrm{r}}U_{0,\mathrm{m}}$$

上式右端括号项称为标准摩尔吉布斯自由能函数；在右端第二项中，$\Delta_{\mathrm{r}}U_{0,\mathrm{m}}=\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\mathrm{K})-\Delta_{\mathrm{r}}(H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\mathrm{K})-U_{0,\mathrm{m}})$，其中右端括号项可由焓函数$\left(H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(298\mathrm{K})-U_{0,\mathrm{m}}\right)/T$ 求出。

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 在统计热力学中，按照粒子运动不同，把系统划分为______系统和______系统；按照粒子相互作用的不同，把系统划分为______系统和______系统。

(2) 粒子的微观运动形式分为______；各种运动形式能量最低的那个能级称为各自的______。

(3) 某一能级所对应的不同量子状态的数目称为该能级的______。

(4) 系统的总微态数与各分布的微态数的关系为______；粒子的总能量与各运动形式能量间的关系为______；粒子的配分函数与各运动形式的配分函数间的关系为______。

(5) 立方容器中，三维平动子能级表达式为______。

(6) 一维谐振子的能级公式为______。

(7) 玻尔兹曼熵定律为______。

(8) 玻尔兹曼分布律为______。

(9) 粒子配分函数的定义式为______；其中 $g_i = e^{-\varepsilon_i/(kT)}$ 称为能级 i 的______。

(10) 三维平动子配分函数的表达式为______。

(11) 一维谐振子配分函数的表达式为______；当选择基态为能量零点时，其配分函数的计算式为______。

(12) 双原子分子转动配分函数的计算式为______。

(13) 对双原子理想气体，当温度不太高时，其 $C_{V,m}$=______。

(14) CO 分子的转动运动对内能的贡献是______。

解 (1) 定域子系统(或可辨粒子系统)，离域子系统(或等同粒子系统)；独立子系统，相依子系统

(2) 平动、振动、转动、电子运动和核运动；基态能级

(3) 简并度或统计权重

(4) $\Omega=\sum_{D} W_D$； $\varepsilon=\varepsilon_{\mathrm{t}}+\varepsilon_{\mathrm{r}}+\varepsilon_{\mathrm{v}}+\varepsilon_{\mathrm{e}}+\varepsilon_{\mathrm{n}}$； $q=q_{\mathrm{t}}q_{\mathrm{r}}q_{\mathrm{v}}q_{\mathrm{e}}q_{\mathrm{n}}$

(5) $\varepsilon_{\mathrm{t}}=\dfrac{h^2}{8mV^{2/3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$

(6) $\varepsilon_{\mathrm{v}}=(v+1/2)h\nu$

(7) $S=k\ln\Omega$

(8) $n_i=\dfrac{N}{q}g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/(kT)}$

(9) $q=\sum_i g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/(kT)}$；有效状态数(或有效容量)

(10) $q_{\mathrm{t}}=\left(\dfrac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$

(11) $q_{\mathrm{v}}=\dfrac{\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v}}/(2T)}}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v}}/T}}$， $q_{\mathrm{v}}^0=\dfrac{1}{1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v}}/T}}$

(12) $q_{\mathrm{r}}=\dfrac{1}{\sigma\pi}\cdot\dfrac{2\pi IkT}{\hbar^2}=\dfrac{T}{\sigma\cdot\Theta_{\mathrm{r}}}$

(13) $\dfrac{3}{2}R$

(14) $q_{\mathrm{r}}=\dfrac{T}{\Theta_{\mathrm{r}}\sigma}$， $U_{\mathrm{r}}=NkT^2\dfrac{\mathrm{d}\ln q_{\mathrm{r}}}{\mathrm{d}T}=RT$

[题 2] 选择题

(1) 下述各系统中属于非定域独立子系统的是( )。

A. 压力趋近零的理想气体　　B. 高压下的氧气

C. 氯化钠晶体　　D. 常温下的水

(2) 各种不同运动状态的能级间隔是不同的，对于独立子系统，其平动、转动和振动的能级间隔的大小顺序是( )。

A. 振动能 > 平动能 > 转动能

B. 振动能 > 转动能 > 平动能

C. 平动能 > 振动能 > 转动能

D. 转动能 > 平动能 > 振动能

(3) 在热力学函数与粒子配分函数的关系中，对于定域子系统和离域子系统都相同的是(　　)。

A. G、A 和 S　　B. U、H 和 S

C. U、H 和 $C_{V,\mathrm{m}}$　　D. H、G 和 $C_{V,\mathrm{m}}$

(4) 能量零点的不同选择对热力学量不产生影响的是(　　)。

A. U、H、G　　B. U、H、S、C_V

C. S、C_V　　D. S、A、G

(5) 下列关于粒子配分函数的单位的表述中，哪一种是正确的。(　　)

A. 对于不同的运动形式，其配分函数的单位也不同

B. 所有配分函数的单位都是 $\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$

C. 定域子和离域子的配分函数，其单位不同

D. 所有配分函数都无单位，是个无量纲量

(6) 1mol 双原子分子理想气体，当温度由 T_1 升至 $T_2=2T_1$ 时，若其转动惯量维持不变，则其转动熵变ΔS 为(　　)。

A. $5.763\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$　　B. $R\ln T_1$

C. $R\ln T_2$　　D. $11.526\ \mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$

(7) 对于体积为 V、分子质量为 m 的理想气体，其分子的最低平动能级和其相邻能级的能量间隔为(　　)。

A. $\dfrac{h^2}{8mV^{2/3}}$　　B. $\dfrac{2h^2}{8mV^{2/3}}$

C. $\dfrac{3h^2}{8mV^{2/3}}$　　D. $\dfrac{4h^2}{8mV^{2/3}}$

(8) 一维谐振子的最低能级与第四个振动能级的能量间隔为(　　)。

A. $4h\nu$　　B. $3h\nu$　　C. $2h\nu$　　D. $h\nu$

(9) 温度一定时，粒子在能级上的分布服从玻尔兹曼分布。当能级 $\varepsilon_j=2\varepsilon_i$、简并度 $g_j=2g_i$ 时，在两能级上分布的粒子数之比 n_j/n_i 为(　　)。

A. $\frac{1}{2}e^{-\varepsilon_i/(kT)}$　　B. $2e^{-\varepsilon_i/(kT)}$　　C. $e^{-\frac{1}{2}\varepsilon_i/(kT)}$　　D. $e^{-\varepsilon_i/(kT)}$

(10) 对独立子系统，在各运动形式的配分函数中，与压力有关的是(　　)。

A. 平动配分函数　　B. 转动配分函数

C. 振动配分函数　　D. 电子配分函数

(11) 对双原子分子，其转动的最低能级与其相邻能级的能量间隔为(　　)。

A. $\frac{4h^2}{8\pi^2 I}$　　B. $\frac{3h^2}{8\pi^2 I}$　　C. $\frac{2h^2}{8\pi^2 I}$　　D. $\frac{h^2}{8\pi^2 I}$

(12) 从热容、蒸发焓、熔化焓以及其它相变焓的数据可以求得各物质在 298K 时的标准摩尔熵，该熵值不能称为(　　)。

A. 第三定律熵　　B. 统计熵

C. 量热熵　　D. 规定熵

(13) 下列关于玻尔兹曼统计的描述中，哪一条是不正确的。(　　)

A. 玻尔兹曼统计适用于理想气体

B. 玻尔兹曼统计只适用于独立子系统

C. 在玻尔兹曼统计中，统计单位是单个粒子

D. 玻尔兹曼统计适用于真实的气体和液体

解　(1) A。非定域指离子不受限制，气体可满足。独立子系统指离子之间无相互作用，理想气体才能满足。

(2) B。因为平动、转动、振动各能级间隔分别约为$10^{-19}kT$、$10^{-2}kT$、10 kT。

(3) C。在诸热力学函数与粒子配分函数的关系式中，凡是与 S 无关的函数，其与粒子配分函数的关系式对于定域子系统和离域子系统都相同，而 G 与 S 有关。

(4) C。能量零点的不同选择，对 U 及包含它的组合状态函数 H、A、G 都产生影响。若选择两种不同的能量零点，则每摩

尔有影响的状态函数将相差 $U_0=N\varepsilon_0$，而对 S 与 C_V 则没有影响。

(5) D。由配分函数的定义可知，q 是无量纲的纯数。

(6) A。 $S_{\mathrm{r,m}}=R\ln\dfrac{T}{\sigma\Theta_{\mathrm{r}}}+R$，

$$\Delta S=R\ln\frac{T_2}{T_1}=R\ln 2=5.763\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

(7) C。 $$\varepsilon_{\mathrm{t}}=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$$

$$\varepsilon_1-\varepsilon_0=\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\left(2^2+1^2+1^2\right)-\frac{h^2}{8mV^{2/3}}\left(1^2+1^2+1^2\right)$$
$$=\frac{3h^2}{8mV^{2/3}}$$

(8) B。 $\varepsilon_{\mathrm{v},0}=\dfrac{1}{2}h\nu$， $\varepsilon_{\mathrm{v},4}=(3+\dfrac{1}{2})h\nu=\dfrac{7}{2}h\nu$，

故
$$\varepsilon_{\mathrm{v},4}-\varepsilon_{\mathrm{v},0}=3h\nu$$

(9) B。 $$\frac{n_j}{n_i}=\frac{g_j\mathrm{e}^{-\varepsilon_j/(kT)}}{g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/(kT)}}=\frac{2g_i\mathrm{e}^{-2\varepsilon_i/(kT)}}{g_i\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/(kT)}}=2\mathrm{e}^{-\varepsilon_i/(kT)}$$

(10) A。因为 $p\propto\dfrac{1}{V}$，而各配分函数中，只有平动配分函数与体积有关，故可认为平动配分函数与压力有关。

(11) C。当 J=0 时，$\varepsilon_{\mathrm{r},0}=0$，当 J=1 时，$\varepsilon_{\mathrm{r},1}=\dfrac{2h^2}{8\pi^2 I}$。

(12) B。只有用分子结构的数据，按统计力学方法计算得出的熵才能称为统计熵。

(13) D。玻尔兹曼统计仅适用于独立子系统，真实的气体和液体其相互作用不可忽略，不能作为独立子系统。

[题 3] 什么叫最可几分布？最可几分布的数学几率随系统粒子数的增大而减小，为什么可以用最可几分布来代表系统的平衡分布？

解 最可几分布是指系统微态数最大的分布。

考虑 $N=10^{24}$ 个独立子在 A、B 两个量子态上各分布 $N/2$ 个粒子时，应用斯特林公式近似可得：$W_B=\sqrt{2/(\pi N)}\cdot 2^N$,最可几分布的数学几率为：$P_B=W_B/\Omega=\sqrt{2/(\pi N)}=7.98\times10^{-13}$，由此可见最可几分布的数学几率非常小。这一几率是指，在 A、B 两个量子态上各分布 0.5×10^{24} 个粒子。在平衡分布时，与 A、B 两个量子态上的粒子数 0.5×10^{24} 偏离 2×10^{12}(相对于 $N=10^{24}$ 很小) 的范围内，即粒子数从 $0.5\times10^{24}-2\times10^{12}$ 变化到 $0.5\times10^{24}+2\times10^{12}$ 的很小范围内，各种分布的数学几率之和为 0.99993，已十分接近 1。

因此，当含有 $N=10^{24}$ 个粒子的系统处于平衡时，尽管最可几分布的数学几率非常小，但最可几分布以及偏离最可几分布一个宏观上根本无法觉察的极小范围内，各种分布的数学几率之和十分接近 1，即此时各种分布的微态数之和已十分接近系统的总微态数Ω，所以可用最可几分布来代表系统的平衡分布。

[题 4] Ar 和 CO 分子各有几个平动、转动和振动自由度？请写出这两种分子在室温下，以基态为零点的配分函数 q^0。在求算这些配分函数时，需要哪些有关 Ar 和 CO 分子的数据？

解 Ar 是单原子分子，只有三个平动自由度，所以 $q^0=q_t^0=q_t=(2\pi mkT/h^2)^{\frac{3}{2}}V$，求算配分函数时，需知 Ar 的相对原子质量。

CO 是异核线型分子，有三个平动、两个转动及 $3n-5=1$ 个振动自由度。但室温时，振动能级不开放，粒子的振动几乎全部处于基态。

$$q_t^0=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V,\qquad q_r^0=\frac{8\pi^2 IkT}{h^2}\qquad q^0(\mathrm{CO})=q_t^0 q_r^0,$$

计算时需知 C、O 这二种元素的相对原子质量及由光谱数据得到的转动惯量 I。

[题 5]　试比较经典热力学研究的内容和方法，简述统计热力学研究的内容和方法。

解　统计热力学研究的内容和方法与经典热力学相比，二者的异同可简述如下：

① 研究的对象和解决的问题相同：

它们研究的都是由大量粒子组成的宏观系统的宏观性质，如 U、H、S、A、G 等，从而利用这些宏观性质来解决物质变化过程的能量效应以及物质变化过程的方向与限度问题。

② 研究的方法不同：

经典热力学是以热力学第一、二定律为理论基础，从系统的可测宏观性质(如 p、V、T、$C_{V,\mathrm{m}}$ 等) 出发，计算另外一些宏观性质(如 U、H、S、A、G 等) 的，即从宏观到宏观的方法。

统计热力学是从组成系统的大量粒子的微观性质(如 m、I、ν 等由实验可测的单个分子的性质) 出发，利用统计方法，研究宏观系统中大量粒子的平均行为，来阐明系统的宏观性质及其规律，即从微观到宏观的方法。在统计热力学中，巧妙地定义了粒子的配分函数 q，作为从微观过渡到宏观的桥梁，即通过分子的微观性质计算 q，再把 q 与系统的宏观热力学性质相关联，从而可利用组成系统的大量粒子的微观性质来求算系统的宏观性质，达到解决有关系统的平衡规律之目的。

[题 6]　试由 $p=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ 及 $A=-kT\ln\frac{q^N}{N!}$ 出发，推导理想气体状态方程 $pV=nRT$。

解　将 $A=-kT\ln\frac{q^N}{N!}$ 代入 $p=-\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ 中，得：

$$p=NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

又

$$\ln q=\ln q_{\mathrm{t}}+\ln\left(q_{\mathrm{r}}q_{\mathrm{v}}q_{\mathrm{e}}q_{\mathrm{n}}\right)$$

$$=\ln\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}+\ln V+\ln\left(q_r q_v q_e q_n\right)$$

式中，右端首尾两项与V无关，故有：

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial \ln V}{\partial V}\right)_T=\frac{1}{V}$$

于是　$p=NkT/V$，$N=nL$，$Lk=R$，L为阿伏加德罗常数。

所以

$$pV=nRT$$

[题 7] 试由$C_{V,\mathrm{m}}=\left(\frac{\partial U_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_V$及$U=NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}$出发，推导单原子理想气体的$C_{V,\mathrm{m}}=\frac{3}{2}R$。

解 单原子理想气体的分子内部运动没有振动和转动，在通常条件下电子运动和核运动均处于基态，即$q_e=g_{e,0}$，$q_n=g_{n,0}$，故其配分函数为：

$$q=q_t q_e q_n=\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}Vg_{e,0}g_{n,0}$$

$$\ln q=\ln\left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}}{h^3}Vg_{e,0}g_{n,0}\right]+\frac{3}{2}\ln T$$

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{3}{2T}$$

$$U=NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{V,N}=\frac{3}{2}NkT\ ,\qquad U_{\mathrm{m}}=\frac{3}{2}RT$$

所以

$$C_{V,\mathrm{m}}=\left(\frac{\partial U_m}{\partial T}\right)_V=\frac{3}{2}R$$

[题 8] 一个质量为 m 的单原子理想气体分子，在边长为 a 的立方容器中运动，求该分子的能量达到$14h^2/(8ma^2)$时，其平动能级的简并度是多少？

解　平动能 $\varepsilon_{\mathrm{t}}=\frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right)=\frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$

因单原子理想气体只有平动，故

$$\varepsilon_{\mathrm{t}}=\frac{14h^2}{8ma^2}$$

即

$$n_x^2+n_y^2+n_z^2=14$$

当 $n_x n_y n_z$ 的值分别为 321，312，231，213，123，132 时上式成立，即对应着 6 个量子状态，因此，该平动能级的简并度为 6。

[题 9]　1mol 气体 O_2 处于 25℃、100kPa 下，试计算：

(1) 平动配分函数 q_{t}；

(2) 转动配分函数 q_{r}，已知 O_2 的转动惯量 $I=1.935\times 10^{-46}\,\mathrm{kg\cdot m^2}$；

(3) 振动配分函数 q_{v}，已知 O_2 的振动频率 $\nu=4.738\times10^{13}\,\mathrm{s^{-1}}$；

(4) 电子配分函数 q_{e}；

(5) 分子配分函数 q。

解　(1) 因 $q_{\mathrm{t}}=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V_{\mathrm{m}}$

$$V_{\mathrm{m}}=\frac{RT}{p}=\frac{8.3145\times298.15}{100000}\mathrm{m^3}=0.02479\mathrm{m^3}$$

$$m=\frac{M}{L}=\frac{32\times10^{-3}}{6.023\times10^{23}}\,\mathrm{kg}=5.3129\times10^{-26}\,\mathrm{kg}$$

所以

$$q_{\mathrm{t}}=\left(\frac{2\times3.1416\times5.3129\times10^{-26}\times1.3807\times10^{-23}\times298.15}{(6.626\times10^{-34})^2}\right)^{3/2}\times0.02479=1.263\times10^{33}$$

(2) $q_{\mathrm{r}}=\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$

$$=\frac{8\times3.1416^2\times1.935\times10^{-46}\times1.3807\times10^{-23}\times298.15}{2\times\left(6.626\times10^{-34}\right)^2}=71.63$$

(3) $q_v=\dfrac{e^{-h\nu/(2kT)}}{1-e^{-h\nu/(kT)}}$

$$=\frac{\exp\left(-6.626\times10^{-34}\times4.738\times10^{13}/(2\times1.3807\times10^{-23}\times298.15)\right)}{1-\exp\left(-6.626\times10^{-34}\times4.738\times10^{13}/(1.3807\times10^{-23}\times298.15)\right)}$$

$=0.0221$

(4) $q_e=q_{e,0}=g_{e,0}=1$

(5) $q=q_t q_r q_v q_e=1.263\times10^{33}\times71.63\times0.0221\times1=1.999\times10^{33}$

[题 10] 已知 $N_2(g)$基态的振动频率 $\nu=7.075\times10^{13}s^{-1}$，转动惯量 $I=1.394\times10^{-46}kg\cdot m^2$。试计算：

(1) $N_2(g)$的振动特征温度 Θ_v；

(2) $N_2(g)$的转动特征温度 Θ_r。

解 (1) $\Theta_v=h\nu/k=\dfrac{6.626\times10^{-34}\times7.075\times10^{13}}{1.3807\times10^{-23}}$K=3395.4K

(2) $\Theta_r=\dfrac{h^2}{8\pi^2Ik}$

$$=\frac{\left(6.626\times10^{-34}\right)^2}{8\times3.1416^2\times1.394\times10^{-46}\times1.3807\times10^{-23}}\text{K=2.889K}$$

[题 11] 一维谐振子，其振动配分函数与能量零点的选择有关，即

$$q_v^0=\frac{1}{1-e^{-h\nu/(kT)}},\quad q_v=\frac{e^{-h\nu/(2kT)}}{1-e^{-h\nu/(kT)}}$$

(1) 试指明 $q_{v,0}$ 及 q_v 的能量零点是如何选择的？

(2) 已知 $O_2(g)$的振动特征温度 $\Theta_v=2230K$，试计算它在 3000K 的 $q_{v,0}$ 及 q_v。

解 (1) $q_{v,0}$ 的能量零点选在振动基态，即 v=0，由 $\varepsilon_v=(v+h\nu/2)$，则选 $\varepsilon_{v,0}(v=0)=h\nu/2$ 为能量零点，即 $\varepsilon_{v,0}\neq0$。

q_v 的能量零点则选 $\varepsilon_{v,0}=0$，比 $\varepsilon_{v,0}(v=0)=h\nu/2$ 低 $h\nu/2$，为一假想的能量零点。

(2)
$$q_v^0=\frac{1}{1-e^{-\Theta_v/T}}=\frac{1}{1-e^{-2230/3000}}=1.907$$

$$q_v=\frac{e^{-\Theta_v/(2T)}}{1-e^{-\Theta_v/T}}=\frac{e^{-2230/(2\times3000)}}{1-e^{-2230/3000}}=1.315$$

[题 12] 已知 CO 气体分子的 Θ_r=2.77K，Θ_v=3070K，试求 101.325kPa 及 400K 条件下该气体的 $C_{V,m}$ 值，并与实验值 $C_{V,m}$(实)=21.107 J·mol^{-1}·K^{-1} 进行比较。

解 因 400K 时 CO 的平动能级是充分开放的，则

$$C_{V,t}=\frac{3}{2}R$$

而 $\Theta_r/T=2.77/400=6.925\times10^{-3}<<1$，故转动能级可近似认为是开放的，即

$$C_{V,r}=R$$

$\Theta_v/T=3070/400=7.675$，既非 $\Theta_v\ll T$，又非 $\Theta_v\gg T$，振动对热容的贡献应进行计算。因 $U_{m,v}^0=R\Theta_v\dfrac{e^{-\Theta_v/T}}{1-e^{-\Theta_v/T}}$，故

$$C_{V,v}=\left(\frac{\partial U_{m,v}^0}{\partial T}\right)_V=R(\Theta_v/T)^2e^{\Theta_v/T}(e^{\Theta_v/T}-1)^{-2}$$
$$=R(3070/400)^2e^{3070/400}(e^{3070/400}-1)^{-2}$$
$$=0.0274R$$
$$C_{V,m}=C_{V,t}+C_{V,r}+C_{V,v}$$
$$=\frac{3}{2}R+R+0.0274R=21.013\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

与实验值的误差为：

$$[(21.013-21.107)/21.107]=-0.445\%$$

二者相当接近。

[题 13] 试计算 NO(g)分子在 298.15K、100kPa 下的标准摩

尔熵$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}$。已知 NO(g)的Θ_{r}=2.42K，Θ_{v}=2690K，电子基态及第一激发态的简并度皆为 2，二能级间隔$\Delta\varepsilon$=2.437×10^{-21} J。

解 $S_{\mathrm{m}}^{\ominus}=S_{\mathrm{t,m}}^{\ominus}+S_{\mathrm{r,m}}^{\ominus}+S_{\mathrm{v,m}}^{\ominus}+S_{\mathrm{e,m}}^{\ominus}$

$$m\,(\mathrm{CO})=\frac{M}{L}=\frac{30.01\times10^{-3}}{3.023\times10^{23}}\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}=4.983\times10^{-26}\,\mathrm{kg\cdot mol^{-1}}$$

$$S_{\mathrm{t,m}}^{\ominus}=R\ln\left[\frac{\mathrm{e}^{5/2}(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\times\frac{kT}{p^{\ominus}}\right]$$

$$=\ 8.3145\times\ln\{[\mathrm{e}^{5/2}(2\times3.1416\times4.983\times10^{-26}\times1.3807\times10^{-23}\times298.15)^{3/2}/(6.626\times10^{-34})^3]\times\frac{1.3807\times10^{-23}\times298.15}{100000}\}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=151.32\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

转动熵、振动熵、电子运动熵均与压力无关，故

$$S_{\mathrm{r,m}}^{\ominus}=S_{\mathrm{r,m}}=R\ln\frac{T}{\sigma\Theta_{\mathrm{r}}}+R$$

$$=(8.3145\ln\frac{298.15}{1\times2.42}+8.3145)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=48.37\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$S_{\mathrm{v,m}}^{\ominus}=R\ln\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_{\mathrm{v}}/T}\right)^{-1}+R\,\Theta_{\mathrm{v}}T^{-1}\left(\mathrm{e}^{\Theta_{\mathrm{v}}/T}-1\right)^{-1}$$

$$=\{8.3145\ln\left(1-\mathrm{e}^{-2690/298.15}\right)^{-1}+8.3145\times\frac{2690}{298.15}\left(\mathrm{e}^{2690/298.15}-1\right)^{-1}\}\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=0.0101\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

对于 NO(g)分子，由于它的电子基态与第一激发态之间的能量间隔不是很大，所以其电子配分函数应多取一项，即

$$q_{\mathrm{e}}^{0}=g_{\mathrm{e},0}+g_{\mathrm{e},1}\exp\left[\frac{-(\varepsilon_{\mathrm{e},1}-\varepsilon_{\mathrm{e},0})}{kT}\right]$$

$$S_{\mathrm{e,m}}^{\ominus}=R\ln q_{\mathrm{e}}^{0}=R\ln\{g_{\mathrm{e},0}+g_{\mathrm{e},1}\exp\left[\frac{-(\varepsilon_{\mathrm{e},1}-\varepsilon_{\mathrm{e},0})}{kT}\right]\}$$

$$=8.3145\ \ln\{2+2\exp\left[\frac{-2.473\times10^{-21}}{1.3807\times10^{-23}\times298.15}\right]\}\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=14.39\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}=(151.32+48.34+0.0101+14.39)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$=214.06\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

查得NO(g)在298.15K时的量热熵$S_{\mathrm{m}}^{\ominus}$=210.309 $\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$，两者较为接近。

由本例计算可知，对NO(g)分子，其电子运动对熵的贡献较大，不可忽略。

[题 14] 已知双原子分子HI、H_2和I_2的下列数据：

分子	Θ_{r}/K	Θ_{v}/K	D/(kJ · mol^{-1})
HI	9.43	3209	294.97
H_2	87.5	6320	431.96
I_2	0.0537	309	148.74

试计算气体反应 $2\mathrm{HI}=\!=\!=\mathrm{H_2}+\mathrm{I_2}$ 在 1000K 时的标准平衡常数$K^{\ominus}$。

解 $$K^{\ominus}=\left(\frac{kT}{p^{\ominus}}\right)^{\sum\nu_{\mathrm{B}}}\{\prod_{\mathrm{B}}\left(\frac{q_{\mathrm{B}}^{0}}{V}\right)^{\nu_{\mathrm{B}}}\}\mathrm{e}^{-\Delta_{\mathrm{r}}\varepsilon_0/(kT)}$$

因 $\sum\nu_{\mathrm{B}}=0$，故 $$K^{\ominus}=\frac{\left(\frac{q^{0}(\mathrm{H_2})}{V}\right)\left(\frac{q^{0}(\mathrm{I_2})}{V}\right)}{\left(\frac{q^{0}(\mathrm{HI})}{V}\right)^{2}}\mathrm{e}^{-\Delta_{\mathrm{r}}\varepsilon_0/(kT)}$$

其中 $$\frac{q^{0}(\mathrm{HI})}{V}=\left(\frac{2\pi M(\mathrm{HI})kT}{Lh^{2}}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{r}}(\mathrm{HI})}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_{\mathrm{v}}(\mathrm{HI})}{T}\right)\right]^{-1}$$

$$\frac{q^0(\mathrm{H_2})}{V}=\left(\frac{2\pi M(\mathrm{H_2})kT}{Lh^2}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{\Theta_\mathrm{r}(\mathrm{H_2})}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_\mathrm{v}(\mathrm{H_2})}{T}\right)\right]^{-1}$$

$$\frac{q^0(\mathrm{I_2})}{V}=\left(\frac{2\pi M(\mathrm{I_2})kT}{Lh^2}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{\Theta_\mathrm{r}(\mathrm{I_2})}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_\mathrm{v}(\mathrm{I_2})}{T}\right)\right]^{-1}$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta_\mathrm{r}\varepsilon_0}{kT}\right)=\exp\left(-\frac{2D(\mathrm{HI})-D(\mathrm{H_2})-D(\mathrm{I_2})}{LkT}\right)$$

$$=\exp\left(-\frac{(2\times294.97-431.96-148.74)\times10^3}{6.023\times10^{23}\times1.3807\times10^{-23}\times1000}\right)$$

$$=0.329$$

所以

$$K^\ominus=\left(\frac{M(\mathrm{H_2})M(\mathrm{I_2})}{M^2(\mathrm{HI})}\right)^{3/2}\left(\frac{\Theta_\mathrm{r}^2(\mathrm{HI})}{4\,\Theta_\mathrm{r}(\mathrm{H_2})\,\Theta_\mathrm{r}(\mathrm{I_2})}\right)$$

$$\times\frac{\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{v}(\mathrm{HI})/T}\right)^2}{\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{v}(\mathrm{H_2})/T}\right)\left(1-\mathrm{e}^{-\Theta_\mathrm{v}(\mathrm{I_2})/T}\right)}\exp\left(-\frac{\Delta_\mathrm{r}\varepsilon_0}{kT}\right)$$

$$=\left[\frac{2.016\times253.81}{(127.91)^2}\right]^{3/2}\times\left[\frac{(9.43)^2}{4\times87.5\times0.0537}\right]$$

$$\times\frac{[1-\exp(-3209/1000)]^2}{[1-\exp(-6320/1000)][1-\exp(-309/1000)]}\times0.329$$

$$=0.0299$$

习 题 精 粹

1. 气体 CO 分子的转动惯量 $I=1.45\times10^{-46}\ \mathrm{kg\cdot m^2}$,试求转动量子数 J 为 4 与 3 的两能级的能级差 $\Delta\varepsilon$，并求 T=300K 时的 $\Delta\varepsilon_\mathrm{r}/kT$ 。

2. 已知某分子两个能级的能量分别为 $\varepsilon_1=6.1\times10^{-21}\,\mathrm{J}$，

$\varepsilon_2 = 8.4 \times 10^{-21}$ J，相应的简并度为 $g_1 = 3$ ，$g_2 = 5$ 。试计算：

(1) T=300K 时，这两能级上分布的粒子数之比 $n_2 : n_1$；

(2) 若 $n_2 : n_1 = 0.634 : 1$ ，T=?

3. 若将双原子分子看做一维谐振子，则气体 HCl 分子与 I_2 分子的振动能级间隔分别是 5.94×10^{-20} J 和 0.426 $\times 10^{-20}$ J。在 25℃时，试分别计算上述两种分子在相邻两振动能级上的分布数之比。

4. 石墨在 298、410 及 498K 的标准熵分别为 5.69、9.03 及 11.63 J · mol^{-1} · K^{-1}。

(1) 若将 1mol 298K 的石墨与 1mol 498K 的石墨分别用绝热物质包裹，然后并排放在一起构成一个组合系统，问该组合系统微态数为多少?

(2) 若移去这两种不同温度石墨间的绝热材料，使之发生热交换，当达到热平衡时，最终温度为 410K(因为在 298～498K 间热容不是常数) 。忽略体积变化，问该组合系统的微态数为多少?

(3) 应用熵判据 $dS = d(k\ln W_{总}) \geqslant 0$，判定过程(2) 是否自发?

5. 已知HBr分子的平衡核间距离为 R=1.432× 10^{-10} m，求HBr 分子的转动惯量 I 、转动特征温度 Θ_r 及 HBr 分子在 25℃时的转动配分函数 q_r 的值。

6. 已知 Cl_2(g)及 CO(g)分子的振动特征温度分别为 810 及 3070K。试计算 300K 时，

(1) Cl_2(g)及 CO(g)分子的振动对 $C_{V,m}$ 的贡献；

(2) Cl_2(g)的 $C_{V,m}$ 值。

7. 已知 O_2(g)的 M=32.00×10^{-3} kg · mol^{-1}，Θ_r = 2.07 K，Θ_v = 2256 K，基态电子能级的简并度 $g_{e,0}$=3。计算 298.15K 时 O_2(g) 的标准摩尔熵.

8. N_2O 为线性分子，求 293.0K 时它的 $C_{V,m}$ 值。已知它的四个振动特征温度分别为 3200、1840、850、850K($C_{V,m}$ 实验值为 30.01J · mol^{-1} · K^{-1})。

9．试分别计算 300K、101.325kPa 下气体氩与氢分子平动运动的 e^{α} 值，以说明离域子系统通常能够符合 $n_i \ll g_i$。(提示：$e^{\alpha} = N/q$)

10. 计算反应 $N_2(g)+3H_2(g)$═══$2NH_3(g)$在 1000K 时的平衡常数。已知数据如下：

物质	$-\left(\dfrac{G_m^{\ominus}(T)-U_{0,m}}{T}\right)_{1000K} \Big/ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$	$\dfrac{\left(H_m^{\ominus}(298K)-U_{0,m}\right)}{\text{kJ·mol}^{-1}}$
$N_2(g)$	198.054	8.669
$H_2(g)$	137.093	8.468
$NH_3(g)$	203.577	9.916

$\Delta_f H_m^{\ominus}(NH_3, 298.15K) = -46.11\ \text{kJ·mol}^{-1}$。

习题精粹解答

1. $\varepsilon_r = J(J+1)\hbar^2/(2I)$

$$\Delta\varepsilon = \{4(4+1)-3(3+1)\}\hbar^2/(2I) = h^2/(\pi^2 I)$$

$$=3.068\times10^{-22}\text{ J}$$

当 T=300K 时，$\Delta\varepsilon_r/(kT)=7.407\times10^{-2}$ J

2. (1) 因为 $n_j = \dfrac{N}{q} g_j e^{-\varepsilon_j/(kT)}$

所以 $\left(\dfrac{n_2}{n_1}\right) = \dfrac{5}{3} e^{-(8.4-6.1)\times10^{-21}/(300k)} = 0.957$

(k 为玻尔兹曼常数)

(2) 因为 $\dfrac{5}{3} e^{-2.3\times10^{-21}/(kT)} = 0.634$

所以 $kT = 2.3796\times10^{-21}$， T=172.4K

3. 一维谐振子对各能级 i，均有 g_i=1。

(1) 对 HCl 分子：

$$\frac{n_{v+1}}{n_v}=\frac{g_{v+1}}{g_v}\cdot\frac{\exp\{-\varepsilon_{v+1}/(kT)\}}{\exp\{-\varepsilon_v/(kT)\}}=\exp\{-\Delta\varepsilon_v/(kT)\}$$

$$=\exp\{-5.94\times10^{-20}/(1.3807\times10^{-23}\times298.15)\}$$

$$=\exp(-14.43)=5.41\times10^{-7}\approx0$$

(2) 对 I_2 分子：

$$\frac{n_{v+1}}{n_v}=\exp\{-\Delta\varepsilon_v/(kT)\}$$

$$=\exp\{-0.426\times10^{-20}/(1.3807\times10^{-23}\times298.15)\}$$

$$=\exp(-1.305)=0.355$$

4. (1) 微态数 $W_{总}=\exp(S/k)$

则

$$W_{298}=\exp(5.69/(1.38\times10^{-23}))=10^{1.79\times10^{23}}$$

$$W_{498}=10^{3.66\times10^{23}}$$

组合系统的微态数 $W_{总}=W_{298}\times W_{498}=10^{5.45\times10^{23}}$

(2) 若在 $T=410\text{K}$ 达到热平衡，则

$$S=2\times9.03\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}=18.06\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以 $W_{总}=\exp(18.06/(1.38\times10^{-23}))=10^{5.68\times10^{23}}$

(3) 移去两石墨间的绝热物时，$\Delta(k\ln W_{总})=0.74\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$，$W_{总}$ 由 $10^{5.45\times10^{23}}$ 增加到 $10^{5.68\times10^{23}}$，所以过程自发。

5.

$$I=\frac{m_1m_2}{m_1+m_2}R^2=\frac{M_1M_2}{M_1+M_2}\cdot\frac{R^2}{L}$$

$$=\frac{1.008\times79.91}{1.008+79.91}\times10^{-3}\times\frac{(1.432\times10^{-10})^2}{6.023\times10^{23}}\ \text{kg}\cdot\text{m}^2$$

$$=3.39\times10^{-47}\text{kg}\cdot\text{m}^2$$

$$\Theta_r=\frac{h^2}{8\pi^2Ik}=\frac{(6.626\times10^{-34})^2}{8\times3.1416^2\times3.39\times10^{-47}\times1.3807\times10^{-23}}\text{K}$$

$$=11.9\text{K}$$

$$q_r=\frac{T}{\sigma\Theta_r}=\frac{298.15}{1\times11.9}=25$$

6. (1) $C_{V,m,v}=R\frac{x}{(1-x)^2}(\ln x)^2$

式中，$x=\exp(-\Theta_v/T)$。所以

$$C_{V,m,v}(Cl_2)=4.681\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

$$C_{V,m,v}(CO)=0.0313\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

(2) 对 $Cl_2(g)$：$C_{V,m,t}=3R/2$，$C_{V,m,r}=R$

所以 $C_{V,m}=(3R/2)+R+4.681\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}=25.467\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

7. 由 $S_{m,t}=R\left\{\frac{3}{2}\ln(M/kg\cdot mol^{-1})+\frac{5}{2}\ln(T/K)-\ln(p/Pa)+20.723\right\}$可求得：

$$S^{\ominus}_{m,t}=152.08\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

由 $S_{m,r}=R\left[\ln\{T/(\Theta_r\cdot\sigma)\}+1\right]$可求得：

$$S^{\ominus}_{m,r}=S_{m,r}=43.87\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

由于 $\Theta_v/298.15$很大，可见振动能级不开放，$S_{m,v}\approx0$。而

$$S^{\ominus}_{m,e}=R\ln q_e=R\ln g_{e,0}=R\ln3=9.134\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

所以 $S^{\ominus}_{m}=S^{\ominus}_{m,t}+S^{\ominus}_{m,r}+S^{\ominus}_{m,v}+S^{\ominus}_{m,e}=205.08J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

8. $C_{V,m,t}=3R/2=12.4716\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

$C_{V,m,r}=R=8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

而 $C_{V,m,v}=R(\ln x)^2x/(1-x)^2$

式中，$x=\exp(-\Theta_v/T)$，由此得到的与四个特征温度对应的四个 $C_{V,m,v}$值分别为：0.0179、0.6166、4.3067、4.3067 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，振动对热容的贡献为上述四值之和，即

$$C_{V,m,v}=9.2479\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$$

故 $C_{V,m}=C_{V,m,t}+C_{V,m,r}+C_{V,m,v}=30.03J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

9. 气体 Ar 是单原子分子，没有转动和振动，电子运动和核运动处于基态，故

$$q = q_t = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

$$= \left[\frac{2\times 3.1416\times 1.38\times 10^{-23}}{(6.626\times 10^{-34})^2}\right]^{3/2} \times \frac{1.38\times 10^{-23} NTm^{3/2}}{p}$$

$$= 3.835\times 10^{43} Nm^{3/2}T^{5/2}p^{-1}$$

$$e^{\alpha} = N/q = 2.6076\times 10^{-44}(m/\text{kg})^{-3/2}(T/\text{K})^{-5/2}(p/\text{Pa})$$

将 T=300K，p=101325Pa 及 $m(\text{Ar}) = (39.948\times 10^{-3}/L)\,\text{kg}$，$m(\text{H}_2) = (2.0158\times 10^{-3}/L)\,\text{kg}$ 分别代入上式可得：

$$e^{\alpha}(\text{Ar}) = 9.92\times 10^{-8} \ll 1$$

$$e^{\alpha}(\text{H}_2) = 8.752\times 10^{-6} \ll 1$$

因为 $n_i = \frac{N}{q} g_i e^{-\varepsilon_i/(kT)} = (e^{\alpha} e^{-\varepsilon_i/(kT)}) g_i$，且 ε_i>0，则 0<$e^{-\varepsilon_i/(kT)}$<1

所以 $n_i < e^{\alpha} g_i \ll g_i$

10. $$\Delta\left(\frac{G_m^{\ominus}(T)-U_{0,m}}{T}\right) = \sum_B \nu_B \left(\frac{G_m^{\ominus}(T)-U_{0,m}}{T}\right)_B$$

$$= \{2\times(-203.577)-(-198.054)-3\times(-137.093)\}\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 202.179\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) = 2\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{NH}_3, 298\text{K}) = -92.22\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r U_{0,m} = \Delta_r U_m(0\text{K}) = \Delta_r H_m^{\ominus}(298\text{K}) - \Delta\left(H_m^{\ominus}(298\text{K}) - U_{0,m}\right)$$

$$= \{-92.22-(2\times 9.916-8.669-3\times 8.468)\}\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -77.98\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(T)}{T} = \Delta\left(\frac{G_m^{\ominus}(T)-U_{0,m}}{T}\right) + \frac{\Delta_r U_{0,m}}{T}$$

由此可求得： $$\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(1000\text{K})}{1000} = 124.2\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

所以 $$K^{\ominus}(1000\text{K}) = \exp\{-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}(1000\text{K})}{1000R}\} = 3.255\times 10^{-7}$$

第二篇　扩展篇

第十五章　量子力学基本知识

知 识 要 点

1．微观粒子运动共性

(1) 能量量子化

能量的最小单位为$\varepsilon_0 = h\nu$，且$E_n = n\varepsilon_0 (n = 1,2,\cdots)$，由此可导出黑体辐射能量分布公式：

$$\rho(\nu,T)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h\nu^2}{c^3}\cdot\frac{1}{\mathrm{e}^{h\nu/kT}-1}\mathrm{d}\nu$$

能量的不连续变化即为能量量子化，能量量子化是微观物质运动的特性之一。

(2) 光的波粒二象性

光能衍射、散射，光有波长和频率，这反映光的波动性；光有光电效应、光压，光子有动量，这显示出光的粒子性。因此光具有波粒二象性，光的波粒二象性可通过下式来描述：

$$E = h\nu$$

$$p=h/\lambda$$

波粒二象性是微观物质运动的又一特性。事实上实物微粒也有波动性，可用德布罗依关系式描述：

$$\lambda = h/p = h/mv$$

(3) 测不准原理

宏观物体运动的动量(或速度) 及位置可同时准确测定。微观粒子的运动，若其动量(或速度) 测量得愈准确，则其位置的测量就愈不准确，反之亦然。这就是海森堡测不准原理，即：

$$\Delta p_x \cdot \Delta x \geqslant h$$

微粒的运动具有二象性，服从统计规律，并无确定的轨迹，这是测不准原理的本质。

2．量子力学的基本假设

假设 1　状态和波函数

在一定的宏观条件(T、p) 下，某粒子某时刻 t 所有的一切力学量概率分布的集合，就构成了(微观体系的) 状态。

对于微观粒子运动的任一状态，总可以找到相应的坐标波函数$\Psi(\boldsymbol{r},t)$来描述，且$\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau$表示在某时间 t，在 $\boldsymbol{r}$ 附近微体积元 $\mathrm{d}\tau$ 中该粒子出现的概率。若扩大到整个空间，则有$\int\Psi^*(\boldsymbol{r},t)\Psi(\boldsymbol{r},t)\mathrm{d}\tau=1$。注意：

① $\Psi^*(\boldsymbol{r},t)$ 是$\Psi(\boldsymbol{r},t)$的共轭函数。虚部符号相反的一对函数称为共轭函数。

② 波函数Ψ 必须是连续、单值、平方可积的品优函数。

③ Ψ 乘以常数 c 后，所得 $c\Psi$ 描述的是同一个状态。

假设 2　力学量和线性厄米算符

微观粒子任一个可测的力学量 F 总可以用一个相应的线性厄米算符 $\hat{F}$ 来描述。如p(动量) → $\hat{p}$(动量算符)；E(能量)=T+V → $\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}$(能量算符)。

若 $\hat{A}\phi(x)=\hat{F}\phi(x)$, $\phi(x)$是任意函数，则 $\hat{A}=\hat{F}$；

若 $\hat{A}\phi(x)=(\hat{F}+\hat{G})\phi(x)$,则 $\hat{A}=\hat{F}+\hat{G}$；

若 $\hat{A}\phi(x)=(\hat{F}\,\hat{G})\,\phi(x)$,则 $\hat{A}=\hat{F}\,\hat{G}$；

一般而言，$\hat{F}\hat{G}\neq\hat{G}\hat{F}$。如 $\hat{F}$=x，$\hat{G}=\hat{p}_x$，则有

$$x\hat{p}_x\phi(x)=-\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\phi(x) \tag{1}$$

$$\hat{p}_x x\phi(x)=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}[x\phi(x)]=-\mathrm{i}\hbar\phi(x)-\mathrm{i}\hbar x\frac{\partial}{\partial x}\phi(x) \tag{2}$$

显然，(1) ≠(2) 。

如果 $\hat{F}[c_1\phi_1(x)+c_2\phi_2(x)]=c_1\hat{F}\phi_1(x)+c_2\hat{F}\phi_2(x)$，则 $\hat{F}$ 是线性算符。

如果 $\int\phi_1^*(x)\hat{F}\phi_2(x)\mathrm{d}x=\int\phi_2(x)\hat{F}^*\phi_1^*(x)\mathrm{d}x$，则 $\hat{F}$ 是厄米算符。例如，$\int\phi_1^*(x)x\phi_2(x)\mathrm{d}x=\int\phi_2(x)x^*\phi_1^*(x)\mathrm{d}x$，故坐标算符 x 为厄米算符。

假设 3　本征方程、本征值和本征函数

若力学量算符作用到 $\phi(x)$ 上，有 $\hat{F}\phi(x)=F\phi(x)$，且 F 是一个常数，则该方程就是本征方程。F 称为 $\hat{F}$ 的本征值，$\phi(x)$ 是属于算符 $\hat{F}$、本征值 F 的本征函数。且有：

① F 是实数；

② 属于同一算符，不同本征值的本征函数之间彼此正交。即

$$\int\phi_m^*(x)\phi_n(x)\mathrm{d}x=0$$

假设 4　态叠加原理

若 $\phi_1(x)$，$\phi_2(x)$，…，$\phi_n(x)$ 是某一微观体系的可能状态，则

$$\Psi=c_1\phi_1(x)+c_2\phi_2(x)+\cdots c_n\phi_n(x)=\sum_i\phi_i(x)$$

仍是该体系可能存在的状态，称为态叠加原理。其中 c_1，c_2，…，c_n 为任意常数。c_i 值愈大，相应 ϕ_i 对 Ψ 的贡献愈大。可由 c_i 值求得与力学量 F 对应的平均值 $\overline{F}$，且定义 $\overline{F}$ 为：

$$\overline{F}=\int\Psi^*\hat{F}\Psi\mathrm{d}\tau/\int\Psi^*\Psi\mathrm{d}\tau$$

假设 5　薛定谔方程

描述微观粒子在指定时间运动的空间坐标的波函数 ψ 必须满足方程

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi+V\psi=E\psi \tag{15-1}$$

或

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{15-2}$$

其中 $\nabla^2=\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$，$\nabla^2$——拉普拉斯算符

$\hat{H}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+\hat{V}\right)$，$\hat{H}$——哈密顿算符

(15-1)，(15-2) 式称为定态薛定谔方程。其中 ψ 只是坐标的函数，称为定态波函数。薛定谔方程是量子力学中最重要的基本方程。注意，$|\psi^*\psi|=|\psi|^2$ 表示微粒在空间出现的概率密度。微观体系的定态是概率密度不随时间变化的状态，并非粒子静止不动。

3．量子力学的应用

(1) 一维势箱中粒子的运动规律

① 模型(一维势箱模型见图15-1)：质量为 m 的粒子在边长 $0\sim a$ 的箱中自由运动，且势能为

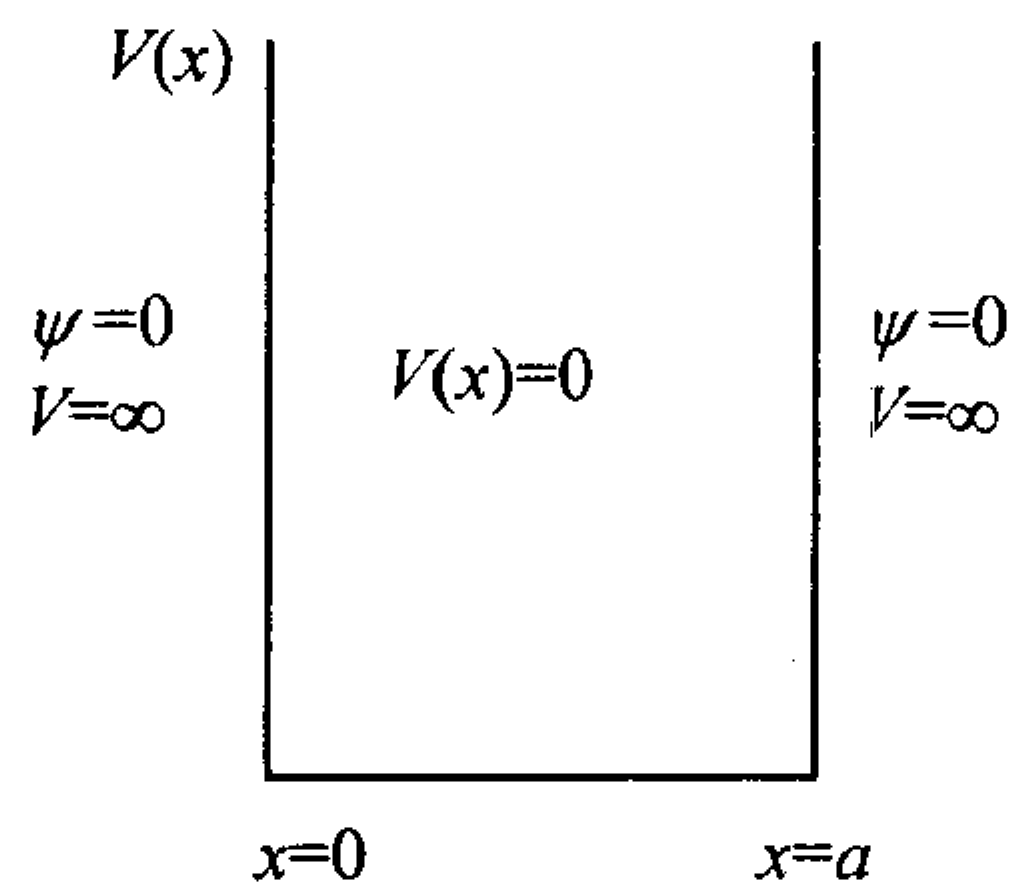


图 15-1

$$V(x)=\begin{cases}0 & (0<x<a)\\ \infty & (x\leqslant 0，x\geqslant a)\end{cases}$$

② 薛定谔方程及其解

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x)$$

解上式得：

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi}{a}x \quad (0<x<a) \tag{15-3}$$

$$E_n=h^2n^2/(8\pi a^2) \quad (n=1，2，\cdots) \tag{15-4}$$

概率密度

$$|\psi_n|^2=\frac{2}{a}\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad (n=1，2，\cdots) \tag{15-5}$$

利用(15-3)，(15-4)及(15-5)式作图，如图 15-2 所示，图 15-2 表

示的是一维势箱中$\psi(x)$，$|\psi(x)|^2$及E_{n_x}随n_x的变化情况。

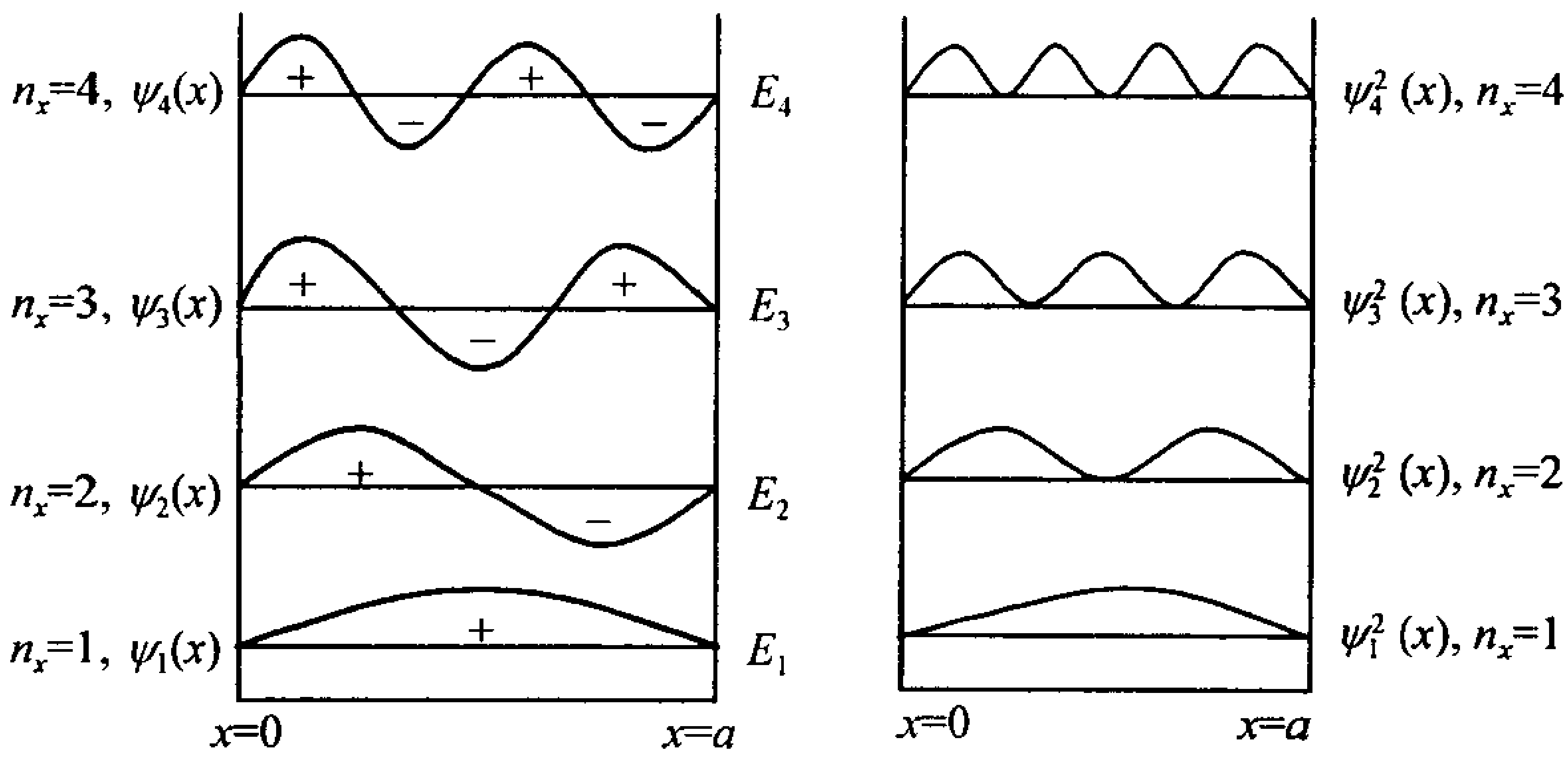


图 15-2

③ 结果与讨论

a．从图 15-2 中$\psi_n(x)$及$\psi_n^2(x)$随 x 的变化情况可知，势箱中的粒子以不同的概率密度出现在箱内各点，没有确定的轨道，体现了微粒运动的波动性。

b．量子数 n 对$\psi_n(x)$、$\psi_n^2(x)$及 E_n 起控制作用。n 一定时，确定了体系的某一特定状态。

c．能量是量子化的。n=1 时，E_1 最小(基态)。但 $E_1 \neq 0$，称为“零点能效应”。n>1 时，能量升高，体系处于激发态。

d．n 一定时，若 m 增大，a(边长) 增大，则 E_n 减小，此为“离域效应”，在讨论共轭分子性质时有重要应用。

e．$\psi_n(x)$从正变到负，通过许多节点($\psi_n(x)$=0)。当 a 一定时，节点数愈多，波长愈短，能量愈高。

若粒子在边长为 a，b，c 的三维势箱中运动，则有

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi = E\psi$$

将上式分离变量，可解得：

$$\begin{cases} \psi = \sqrt{\dfrac{8}{abc}} \sin\dfrac{n_x\pi}{a}x \sin\dfrac{n_y\pi}{b}y \sin\dfrac{n_z\pi}{c}z & (15\text{-}6) \\ E = \dfrac{h^2}{8m}\left(\dfrac{n_x^2}{a^2} + \dfrac{n_y^2}{b^2} + \dfrac{n_z^2}{c^2}\right) & (15\text{-}7) \end{cases}$$

若粒子在 $a=b=c$ 的立方势箱中运动，则波函数和相应的能量为：

$$\begin{cases} \psi = \sqrt{\dfrac{8}{a^3}} \sin\dfrac{n_x\pi}{a}x \sin\dfrac{n_y\pi}{a}y \sin\dfrac{n_z\pi}{a}z \\ E = \dfrac{h^2}{8mV^{2/3}}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad a^2 = b^2 = c^2 = V^{2/3} \end{cases}$$

依(15-6) 和(15-7) 式可得下表。

物理量	n_x	n_y	n_z	E	ψ	状态种类
取值	1	1	2	E_{112}	ψ_{112}	1
	1	2	1	E_{121}	ψ_{121}	2
	2	1	1	E_{211}	ψ_{211}	3

由于 $E_{112}=E_{121}=E_{211}$，因此一个能级对应着三种不同的状态，这称为三重简并能级或能级的简并度(对应的状态数) 等于 3。

(2) 双粒子刚性转子的转动

双粒子刚性转子(见图 15-3) 可作为双原子分子转动的理想模型，其定态薛定谔方程为：

$$\hat{H}\psi(\theta,\phi) = E\psi(\theta,\phi)$$

上式可精确求解，波函数 $\psi(\theta,\phi)$ 为一欧拉多项式。相应的能量为：

$$E_r = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}$$

式中，J(转动量子数) =0，1，2，…，I(转动惯量) $=\mu R^2$，μ(折合质量) $=m_A \cdot m_B/(m_A+m_B)$，且 $R=r_A+r_B$。

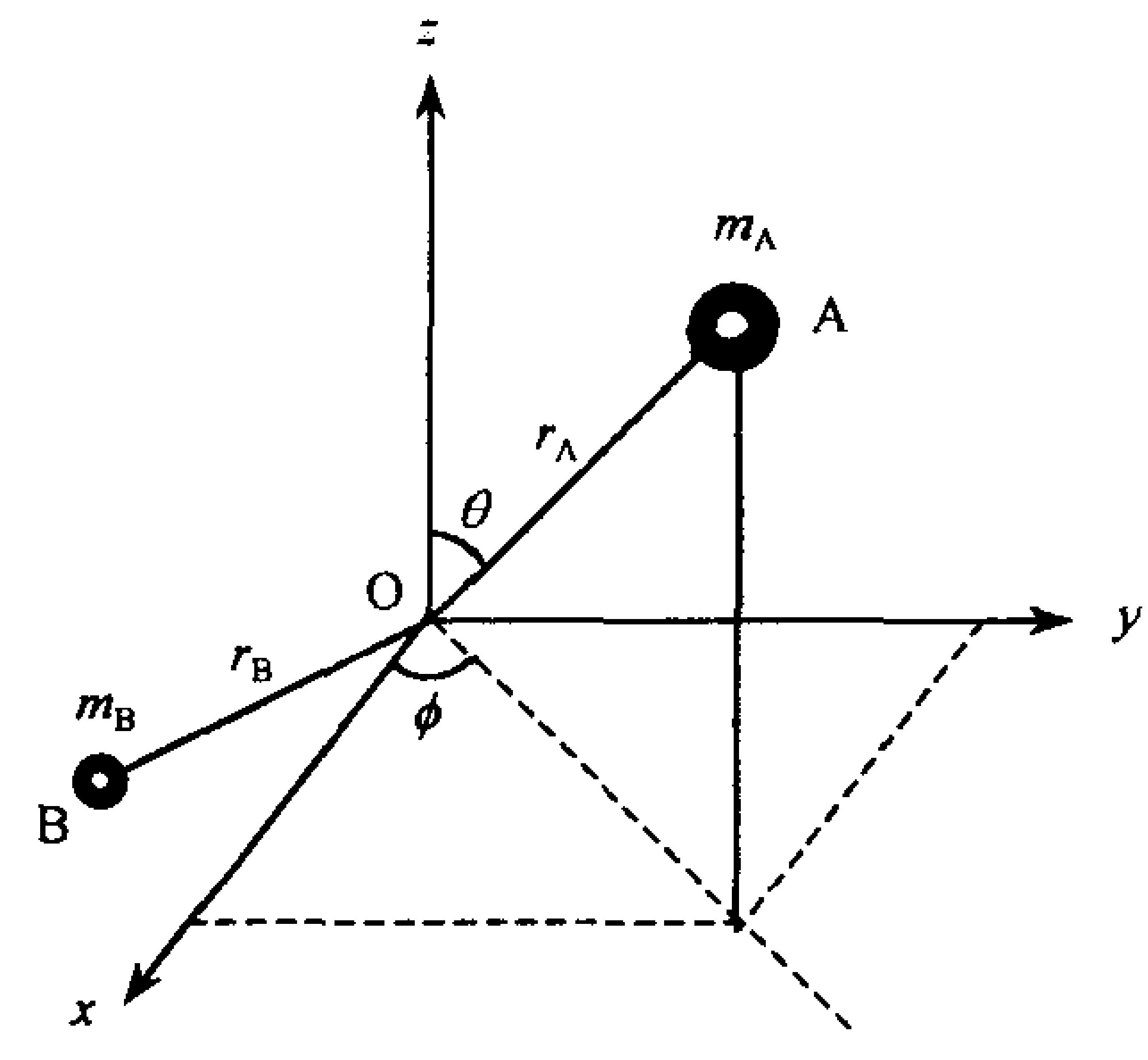


图 15-3

显然，双粒子刚性转子的转动能级是量子化的，且不存在零点能效应，能级的简并度 $g=2J+1$。

(3) 一维谐振子的振动

一静止小球被弹簧束缚，将其拉伸偏离平衡位置后再松开，球体受恢复力作用进行周期性振动，这一振动体系称为一维谐振子。谐振子作谐振动时，其恢复力 F 和振动频率 ν 可表示为：

$$F=-kx \quad (k \text{ 为力系数})$$

$$\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$$

球体运动的动能算符 $T=-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$，势能算符 $V(x)=\frac{1}{2}kx^2$，故谐振子运动的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\cdot\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\psi(x)=E\psi(x)$$

解上述方程，可求得波函数和能量。其中谐振子的能量为：

$$E_n=(n+\frac{1}{2})h\nu, \quad n=0，1，2，\cdots$$

式中，n 为振动量子数。显然，振动能级是量子化的。当 n=0 时，

$E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ 称为谐振子的振动零点能。

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 微观粒子运动的量子力学共性有________、__________和__________。测不准关系式为__________，这一关系的存在是微粒具有__________的结果。

(2) 动能为 100eV 的自由电子的波长 λ=________m。动能为 0.1eV 的自由中子的波长 λ=___m。能量等于 10^5eV 光子的波长 λ=____m。处于玻尔轨道(n=100)的电子的波长 λ= m。质量为 0.3kg、速度为 $10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的小球的波长 λ=______m。

(3) CO_2 激光器给出一功率为 1kW，波长为 10.6μm 的红外光束，它每秒发射的光子数=______个。若输出的光子全被 1dm^3 水吸收，它将水温从 20℃升高到沸点需时______s。

(4) 量子力学的几个假设有________、________、________、______和______。

(5) 函数 $\phi^*(x)$ 称为 $\phi(x)$ 的______函数。

(6) 微观粒子的运动状态可用______描述，波函数必须满足______、_______和_____三个条件，称之为______函数。

(7) ∇^2 =______，是______算符；能量算符 $\hat{H}$=______。坐标算符 $\hat{x}$=______。时间算符 $\hat{t}$=______。

(8) 动量算符 $\hat{p}_x$=________，$\hat{p}_y$=_______，$\hat{p}_z$=_______。$\hat{p}^2$=______。$\hat{M}_x$=______，$\hat{M}_y$=______，$\hat{M}_z$=______。

(9) 若力学量算符 $\hat{F}$ 作用到函数 $\phi_n(x)$ 上，有 $\hat{F}\phi_n(x) = F_n\phi_n(x)$，且 F_n 是一个常数，则所述方程称为______方程，F_n 称为______值，$\phi_n(x)$ 就是属于力学量算符 $\hat{F}$、本征值 F_n

的________函数。

(10) 算符$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}-4a^2x^2\right)$作用到其本征函数$x\mathrm{e}^{-ax^2}$上，所得函数的本征值为______。算符$\hat{p}_x$作用到$\psi=N\mathrm{e}^{-\mathrm{i}x}$上，可得$\hat{p}_x$的本征值为______。

(11) 在边长为 a 的一维势箱中运动的粒子，当量子数 n 等于 1，2，3 时，其波函数$\psi(x)$和能量 E 分别为______和______。

(12) 在边长为 a 的立方势箱中运动的粒子，其能级 $E=\frac{3h^2}{4ma^2}$ 的简并度是______，$E'=\frac{27h^2}{8ma^2}$ 的简并度是______。

(13) 若一维势箱的长度为 0.1nm，则 n=1 时箱中电子的德布罗依波长λ=______m；电子从 n=2 向 n=1 跃迁时辐射电磁波的波长λ=______m；n=3 时箱中电子的动能 T=______J。

(14) 若一维谐振子的势能函数为 $V(x)=kx^2/2$，则该体系的定态薛定谔方程为________________。

(15) 粒子处于定态是指__________的状态。

解 (1) 能量量子化；波粒=象性；测不准关系；$\Delta x\cdot\Delta p_x\geqslant h$；波粒二象性

(2) 1.23×10^{-10}；9.05×10^{-11}；1.24×10^{-11}；3.32×10^{-8}；2.21×10^{-34}
上述波长λ的计算依据：$\lambda=h/mv$，$\lambda=h/\sqrt{2mT}$ (T 为动能)。

(3) 5.33×10^{22}；335

(4) 状态和波函数假设；力学量和线性厄米算符假设；本征方程假设；状态叠加原理假设；薛定谔方程的假设

(5) 共轭

(6) 波函数；连续；单值；平方可积；品优

(7) $\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$；拉普拉斯；$\left[-\frac{\hbar^2}{zm}\nabla^2+\hat{V}\right]$；$x$；$t$

(8) $-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$; $-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial y}$; $-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial z}$; $-\hbar^2\nabla^2$; $-i\hbar\left(y\dfrac{\partial}{\partial z}-z\dfrac{\partial}{\partial y}\right)$;

$-i\hbar\left(z\dfrac{\partial}{\partial x}-x\dfrac{\partial}{\partial z}\right)$; $-i\hbar\left(x\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial x}\right)$

(9) 本征；本征；本征

(10) $-6a$； $-\hbar$

(11) $n=1$， $\psi_1(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{\pi x}{a}$， $E_1=h^2/8ma^2$

$n=2$， $\psi_2(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{2\pi x}{a}$， $E_2=4h^2/8ma^2$

$n=3$， $\psi_3(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{3\pi x}{a}$， $E_3=9h^2/8ma^2$

(12) 3； 4

(13) 2×10^{-10}； 1.1×10^{-8}； 5.43×10^{-17}

(14) $\left[-\dfrac{h^2}{2m}\cdot\dfrac{d^2}{dx^2}-\dfrac{1}{2}kx^2\right]\psi=E\psi$

(15) 粒子的力学量平均值及概率密度分布都与时间无关

[题 2] 选择题

(1) 下列算符不可对易的是(　)。

A. $\hat{x}$ 和 $\hat{y}$　　　B. $\dfrac{\partial}{\partial x}$ 和 $\dfrac{\partial}{\partial y}$

C. $\hat{p}_x\,\dfrac{\hbar}{i}\cdot\dfrac{\partial}{\partial x}$ 和 $\hat{x}$　　　D. $\hat{p}_x$ 和 $\hat{y}$

(2) 下列函数中属于 $\dfrac{d^2}{dx^2}$ 和 $\dfrac{d}{dx}$ 的共同的本征函数是(　)。

A. $\cos kx$　　B. e^{-ikx}　　C. e^{-kx^2}　　D. e^{-kx^4}

(3) 质量为 m 的粒子在边长为 a 的立方势箱中的能级数和状态数分别是(　)。

A. 5，11　　B. 6，17　　C. 5，14　　D. 6，14

(4) 波函数归一化的表达式是(　)。

A. $\int|\psi|^2 \mathrm{d}\tau = 0$　　B. $\int|\psi|^2 \mathrm{d}\tau > 1$

C. $\int|\psi|^2 \mathrm{d}\tau = 1$　　D. $\int|\psi|^2 \mathrm{d}\tau < 1$

(5) 下列函数中属于品优函数的是(　)。

A. $\phi(x) = \mathrm{e}^x$　　B. $\phi(x) = x$

C. $\phi(x) = \mathrm{e}^{-x^2}$　　D. $\phi(x) = 1 - x^2$

(6) 下列函数中不是 $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ 的本征函数的是(　)。

A. e^x　B. x^2　C. $3\cos x$　D. $\sin x+\cos x$

(7) 算符 $\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$ 作用于函数 $5\cos x$ 上，则本征值为(　)。

A. –5　B. +5　C. –1　D. +1

(8) 对原算符而言，本征函数的线性组合具有下列性质中的(　)。

A. 是原算符的本征函数

B. 不是原算符的本征函数

C. 不一定是原算符的本征函数

D. 无法确定是否是原算符的本征函数

(9) 能使 e^{-ax^2} 成为算符 $\mathrm{d}^2/\mathrm{d}x^2 - Bx^2$ 的本征函数的 a 值是(　)。

A. $a = \mp\sqrt{B}$　　B. $a = \pm\sqrt{B}/2$

C. $a = \pm\sqrt{B}/4$　　D. $a = \pm\sqrt{B}/6$

(10) 在关于一维势箱中运动粒子的 ψ_x 和 ψ_x^2 的下列说法中，不正确的是(　)。

A. ψ_x 为粒子运动的状态函数

B. ψ_x^2 表示粒子出现的概率随 x 的变化情况

C. ψ_x 可以大于或小于零，ψ_x^2 无正、负之分

D. 当 $n_x \to \infty$，ψ_x^2 图像中的峰会多而密集，连成一片，表明粒子在 $0<x<a$ 内各处出现的概率相同

解 (1) C　(2) B　(3) B　(4) C　(5) C

(6) B　(7) C　(8) C　(9) A　(10) B

[题 3] 光(包括电子等微观粒子) 具有粒子性及波动性的实验依据是什么？如何正确理解微观粒子运动的波粒二象性？

解 光的折射、反射、光压及光电效应等实验证明光具有粒子性(颗粒性)。特别是光电效应实验表明光是一束光子流。光子有能量($E=hv$) 和动量($p=mc$)。光(包括电子) 的衍射实验表明光具有波动性，光有波长 λ 和频率 v。光(包括电子) 的粒子性和波动性可用 $p=h/\lambda$ 统一描述。其中 p 表征粒子性，λ 表征波动性，表明光(包括电子) 具有波粒二象性。粒子性和波动性是物质两种对立的运动形式，但在微观粒子运动中，矛盾双方和谐地统一起来。一般而言，微粒的传播过程更多地体现出波动性；微粒和实物相互作用时则更多地显现出粒子性。两种性质相互排斥、相互联系，并在一定条件下相互转化，构成矛盾对立的统一体，这就是微观粒子运动的波粒二象性。那种简单地认为光(包括电子) “既有粒子性，怎么会有波动性”或“既是粒子，又是波”或“既不完全是粒子，也不完全是波”的观点都是片面的，不科学的。

[题 4] 如何理解不能从理论上推导出薛定谔方程？

解 薛定谔方程是描述微观粒子运动规律的基本方程。由于微观运动和宏观运动是在不同层次上的运动，二者之间虽有联系，但更有本质的区别，故薛定谔方程不可能由经典理论导出。薛定谔方程不论是用某些方法引出的，还是把它作为假设直接提出的，都是正确的。实际应用是检验薛定谔方程正确性的唯一标准。

[题 5] 举例说明算符、线性算符、厄米算符的含义及其在量子力学中的应用。

解　① 算符是一种运算规则。如数学中的×，÷，$\int$，$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$，$\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ 都是算符。量子力学中的算符用“∧”标记。如 p(动量) $\to \hat{p}$(动量算符)。

② 如果算符 $\hat{F}$ 作用到函数 $[c_1\phi_1(x)+c_2\phi_2(x)]$ 上，有 $\hat{F}[c_1\phi_1(x)+c_2\phi_2(x)]=c_1\hat{F}\phi_1(x)+c_2\hat{F}\phi_2(x)$，则 $\hat{F}$ 为线性算符。其中 c_1、c_2 分别为函数 $\phi_1(x)$、$\phi_2(x)$ 的系数。

③ 如果 $\int\phi_1^*(x)\hat{F}\phi_2(x)\mathrm{d}x=\int\phi_2(x)\hat{F}^*\phi_1^*(x)\mathrm{d}x$，则 $\hat{F}$ 为厄米算符。

同时满足②、③的算符称为线性厄米算符。量子力学中的 $\hat{p}_x(=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})$ 和 $\hat{H}$ 都是厄米算符。

[题 6]　证明坐标算符 $\hat{x}=x$ 为厄米算符。

证　$\int\phi_1^*(x)x\phi_2(x)\mathrm{d}x=\int\phi_2(x)x^*\phi_1^*(x)\mathrm{d}x$，由于 x 为实数，x^* 和 x 相同，等式成立。故 $\hat{x}$ 为厄米算符。

[题 7]　证明下列算符关系式成立：

$$x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}x-x^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}=x$$

证　将上式两端左乘函数 $\phi(x)$，则

$$\text{左边}=[x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}x-x^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}]\phi(x)=x\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}x\phi(x)-x^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\phi(x)$$

$$=x\phi(x)+x^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\phi(x)-x^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\phi(x)=x\phi(x)$$

$$\text{右边}=x\phi(x)$$

显然，左边=右边，故原算符关系式成立。

[题 8]　证明 $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 为厄米算符。

证　$\int\phi_1^*(x)\hat{p}_x\phi_2(x)\mathrm{d}x=\int\phi_1^*(x)[-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}]\phi_2(x)\mathrm{d}x$

令 $u=\phi_1^*(x)$， $\mathrm{d}u=\dfrac{\partial\phi_1^*(x)}{\partial x}\mathrm{d}x$， $\mathrm{d}v=\dfrac{\partial}{\partial x}\phi_2(x)\mathrm{d}x$，

$v=\int\dfrac{\partial}{\partial x}\phi_2(x)\mathrm{d}x=\phi_2(x)$，则

$$
\begin{aligned}
&\int\phi_1^*(x)\hat{p}_x\phi_2(x)\mathrm{d}x\\
&=\phi_1^*(x)\phi_2(x)(-\mathrm{i}\hbar)\Big|_{-\infty}^{+\infty}-(-\mathrm{i}\hbar)\int_{-\infty}^{+\infty}\phi_2(x)\frac{\partial}{\partial x}\phi_1^*(x)\mathrm{d}x\\
&=\mathrm{i}\hbar\int\phi_2(x)\frac{\partial}{\partial x}\phi_1^*(x)\mathrm{d}x=\int\phi_2(x)(-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x})^*\phi_1(x)\mathrm{d}x
\end{aligned}
$$

由此可得： $$\int\phi_1^*(x)\hat{p}_x\phi_2(x)\mathrm{d}x=\int\phi_2(x)\hat{p}_x^*\phi_1^*(x)\mathrm{d}x$$

故 $\hat{p}_x$ 为厄米算符。

[题 9] 证明 $\psi_1=c\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\sqrt{2mE}}{\hbar}x}$ 和 $\psi_2=c\mathrm{e}^{-\frac{\mathrm{i}\sqrt{2mE}}{\hbar}x}$ 都是 $\hat{p}_x=-\mathrm{i}\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ 的本征函数，求出相应的本征值。

证
$$
\begin{aligned}
\hat{p}_x\psi_1&=-\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}c\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\sqrt{2mE}}{\hbar}x}\\
&=c(-\mathrm{i}\hbar\frac{\mathrm{i}\sqrt{2mE}}{\hbar})\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\sqrt{2mE}}{\hbar}x}\\
&=\sqrt{2mE}c\mathrm{e}^{\frac{\mathrm{i}\sqrt{2mE}}{\hbar}x}=\sqrt{2mE}\psi_1
\end{aligned}
$$

因为 $\hat{p}_x\psi_1=\sqrt{2mE}\psi_1$，故 ψ_1 是 $\hat{p}_x$ 的本征函数，本征值是 $\sqrt{2mE}$。同理可证明 ψ_2 也是 $\hat{p}_x$ 的本征函数，本征值是 $-\sqrt{2mE}$。

[题 10] 在球坐标中，轨道角动量的 Z 分量算符可写成 $M_Z=-\mathrm{i}\dfrac{h}{2\pi}\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\phi}$，此算符作用于某函数，得到本征值为 $m\dfrac{h}{2\pi}$，试求出此本征函数。

解 设本征函数为 Φ，则有

$$-\mathrm{i}\frac{h}{2\pi}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\phi}=m\frac{h}{2\pi}\Phi$$

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\Phi}=\mathrm{i}m\mathrm{d}\phi$$

$$\Phi=A\mathrm{e}^{im\phi}$$

又 $$\int_0^{2\pi}|\Phi|^2\mathrm{d}\phi=\int_0^{2\pi}A^2\mathrm{e}^{-\mathrm{i}m\phi}\cdot\mathrm{e}^{im\phi}\mathrm{d}\phi=2\pi A^2=1$$

$$A=1/\sqrt{2\pi}$$

故本征函数 $$\Phi=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{\mathrm{i}m\phi}$$

[题 11] 证明在 $\hat{F}\phi(x)=f\phi(x)$ 本征方程中，本征值 f 是实数（$\hat{F}$ 是厄米算符）。

证 $$\int\phi^*(x)\hat{F}\phi(x)\mathrm{d}x=\int\phi^*(x)f\phi(x)\mathrm{d}x=f\int\phi^*(x)\phi(x)\mathrm{d}x$$

$$\int\phi^*(x)\hat{F}\phi(x)\mathrm{d}x=\int\phi(x)\hat{F}^*\phi^*(x)\mathrm{d}x=f^*\int\phi^*(x)\phi(x)\mathrm{d}x$$

上两式左边相等，右边必然相等，即

$$f\int\phi^*(x)\phi(x)\mathrm{d}x=f^*\int\phi^*(x)\phi(x)\mathrm{d}x$$

$f=f^*$（f 必然是实数）

[题 12] 证明同一个厄米算符的属于不同本征值的本征函数相互正交。

证 设 ϕ_m，ϕ_n 是算符 $\hat{F}$ 的分别属于本征值 f_m、f_n 的本征函数，则有

$$\hat{F}\phi_m=f_m\phi_m \qquad \hat{F}\phi_n=f_n\phi_n$$

$$\hat{F}^*\phi_m^*=f_m^*\phi_m^*=f_m\phi_m^*$$

$$\begin{cases}\int\phi_m^*\hat{F}\phi_n\,\mathrm{d}\,x=f_n\int\phi_m^*\phi_n\,\mathrm{d}\,x\\ \int\phi_n\hat{F}^*\phi_m^*\,\mathrm{d}\,x=f_m\int\phi_m^*\phi_n\,\mathrm{d}\,x\end{cases}$$

依 $\hat{F}$ 的厄米性，从上二式可得

$$f_n \int \phi_m^* \phi_n \, \mathrm{d}\, x = f_m \int \phi_m^* \phi_n \, \mathrm{d}\, x$$

$$(f_n - f_m) \int \phi_m^* \phi_n \, \mathrm{d}\, x = 0$$

因为 $$f_n - f_m \neq 0$$

所以 $$\int \phi_m^* \phi_n \, \mathrm{d}\, x = 0$$

[题13] 分别计算波长 $\lambda = 6 \times 10^{-5}$ cm 可见光和波长 $\lambda=10^{-8}$cm 伦琴辐射的光子的能量、动量和质量。

解 ① $E = h\nu = h\dfrac{c}{\lambda} = 6.63 \times 10^{-34} \times \dfrac{3 \times 10^8}{6 \times 10^{-7}}\,\mathrm{J} = 3.3 \times 10^{-19}\,\mathrm{J}$

$$p = h/\lambda = 6.63 \times 10^{-3} / 6 \times 10^{-7}\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}} = 1.1 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}}$$

$$m = p/c = 1.1 \times 10^{-27} / 3 \times 10^8\ \mathrm{kg} = 3.7 \times 10^{-36}\ \mathrm{kg}$$

② $E = h\nu = h\dfrac{c}{\lambda} = 6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} / 10^{-8}\ \mathrm{J} = 2.0 \times 10^{-15}\ \mathrm{J}$

$$p = h/\lambda = 6.63 \times 10^{-34} / 10^{-10}\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}} = 6.6 \times 10^{-24}\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}}$$

$$m = p/c = 6.6 \times 10^{-24} / 3 \times 10^8\ \mathrm{kg} = 2.2 \times 10^{-32}\ \mathrm{kg}$$

[题14] 如果一个电子逸出金属钾表面所需的能量为 1.8eV，计算产生光电流的照射光的波长λ，光子的质量和动量。

解 $E = h\nu = h \cdot c/\lambda$

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{1.8 \times 1.6022 \times 10^{-19}}\ \mathrm{m} = 6.893 \times 10^{-7}\ \mathrm{m}$$

$$m = \frac{E}{c^2} = \frac{1.8 \times 1.6022 \times 10^{-19}}{(3 \times 10^8)^2}\ \mathrm{kg} = 3.204 \times 10^{-36}\ \mathrm{kg}$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{6.893 \times 10^{-7}}\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}} = 9.612 \times 10^{-28}\ \mathrm{kg \cdot m \cdot s^{-1}}$$

[题 15] 在氢原子光谱的巴尔麦系中波长最长的一条谱线的波数是多少？波长是多少？频率是多少？

解 $\nu = \dfrac{E_n - E_m}{h} = \dfrac{R}{h}\left(\dfrac{1}{m^2} - \dfrac{1}{n^2}\right)$

对于巴尔麦系，$m = 2$，且当$n = 3$时，对应谱线的ν 最小，

波长最长，故有：

$$\nu=\frac{R}{h}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{3^2}\right)=\frac{13.61\times1.602\times10^{-19}}{6.626\times10^{-34}}\left(\frac{1}{4}-\frac{1}{9}\right)\mathrm{s}^{-1}$$

$$=4.587\times10^{14}\ \mathrm{s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}=\nu/c=1.529\times10^{5}\ \mathrm{m}^{-1}$$

$$\lambda=\frac{1}{\tilde{\nu}}=6.540\times10^{-7}\ \mathrm{m}=654.0\,\mathrm{nm}$$

[题 16] 设子弹的质量为1×10^{-2} kg，直径$d=1\times10^{-2}$ m，运动速度$v=1\times10^{3}$ m·s^{-1}；电子的质量为9.1×10^{-31}kg，直径$d=1\times10^{-15}$ m，运动速度$v=10^{6}$ m·s^{-1}。(1) 分别求子弹和电子运动的德布罗依波的波长λ。(2) 能否观察到子弹和电子运动的波动性？

解 (1) 对于子弹的运动，有

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv}=\frac{6.63\times10^{-34}}{1\times10^{-2}\times1\times10^{3}}\mathrm{m}=6.63\times10^{-35}\ \mathrm{m}$$

对于电子的运动，有

$$\lambda=\frac{h}{p}=\frac{h}{mv}=\frac{6.63\times10^{-34}}{9.1\times10^{-31}\times10^{6}}\mathrm{m}=7.29\times10^{-10}\ \mathrm{m}$$

(2) 对于子弹的运动，$\lambda=6.63\times10^{-35}$ m $\ll d$ (子弹) =1×10^{-2}m，观察不到子弹运动的波动性；而$\lambda=7.29\times10^{-10}$ m $>$ d (电子)= 1×10^{-15}m，故可观察到电子运动的波动性。

[题 17] 小球的质量为 2×10^{-6}kg，若其重心的位置能够准确到2×10^{-6}m，问相应的速度不准确量有无实际意义？

解 依题意可知$\Delta x=2\times10^{-6}$m，而$\Delta p\cdot\Delta x\geqslant h$，故有：

$$\Delta p=\frac{h}{\Delta x}=\frac{6.63\times10^{-34}}{2\times10^{-6}}\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-1}}=3.3\times10^{-28}\,\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-1}}$$

$$\Delta v=\frac{\Delta p}{m}=\frac{3.3\times10^{-28}}{2\times10^{-6}}\mathrm{m\cdot s^{-1}}=1.65\times10^{-22}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

计算所得速度的不准确量$\Delta v=1.65\times10^{-22}\,\mathrm{m\cdot s^{-1}}$远小于测量精

度，它对确定小球速度的影响可略而不计，故无实际意义。

[题 18] 证明本征函数的线性组合不一定是原算符的本征函数，并且进一步讨论在什么条件下本征函数的线性组合才是原算符的本征函数。

证　设ψ_1和ψ_2是$\hat{H}$的本征函数，相应的本征值为E_1和E_2。令$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2$，将$\hat{H}$作用于$\psi$，则有：

$$\hat{H}\psi = \hat{H}(c_1\psi_1 + c_2\psi_2) = c_1E_1\psi_1 + c_2E_2\psi_2 \neq E(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)$$

显然，本征函数ψ_1，ψ_2的线性组合不是$\hat{H}$的本征函数，只有当E_1=E_2时，才有$\hat{H}\psi = E_1(c_1\psi_1 + c_2\psi_2)$，即$\hat{H}\psi = E_1\psi$，此时$\psi$才是$\hat{H}$的本征函数。

[题 19] 已知$\hat{F}$是厄米算符，试证明$\hat{F} - \langle F \rangle$也是厄米算符。其中$\langle F \rangle$是$F$的平均值，$\langle F \rangle$是实数。

证　设ϕ_1和ϕ_2是两个任意函数，则

$$\begin{aligned}
&\int \phi_1^*(\hat{F} - \langle F \rangle)\phi_2 \,\mathrm{d}\tau \\
&= \int \phi_1^*(\hat{F}\phi_2 - \langle F \rangle \phi_2)\mathrm{d}\tau \\
&= \int [(\hat{F}\phi_1)^*\phi_2 - (\langle F \rangle \phi_1)^*\phi_2]\mathrm{d}\tau \\
&= \int [(\hat{F}\phi_1)^* - (\langle F \rangle \phi_1)^*]\phi_2 \,\mathrm{d}\tau = \int [(\hat{F} - \langle F \rangle)\phi_1]^*\phi_2 \,\mathrm{d}\tau
\end{aligned}$$

[题 20] 求算符$\left[\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - Bx^2\right]$作用于本征函数$\mathrm{e}^{-ax^2}$的本征值。

解　$$\left(\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} - Bx^2\right)\mathrm{e}^{-ax^2} = 4a^2x^2\,\mathrm{e}^{-ax^2} - 2a\,\mathrm{e}^{-ax^2} - Bx^2\,\mathrm{e}^{-ax^2}$$

$$= (4a^2x^2 - 2a - Bx^2)\mathrm{e}^{-ax^2}$$

令　$4a^2x^2 - 2a - Bx^2 =$ 常数，则

$$4a^2x^2 - Bx^2 = 0$$

$$a = \pm\sqrt{B}/2$$

故本征值为$\mp\sqrt{B}$。

[题 21] 设三维势箱中粒子运动的波函数为：

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z)=\sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c}$$

证明这一波函数是归一化的。

证 $\int\psi^*\psi\,\mathrm{d}\tau$

$$=\frac{8}{abc}\int_0^a\sin^2\left(\frac{n_x\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x\int_0^b\sin^2\left(\frac{n_y\pi y}{b}\right)\mathrm{d}y\int_0^c\sin^2\left(\frac{n_z\pi z}{c}\right)\mathrm{d}z$$

$$=\frac{8}{abc}\left[\frac{1}{2}x\bigg|_0^a-\frac{a}{n_x\pi}\cdot\frac{1}{4}\sin\frac{2n_x\pi x}{a}\bigg|_0^a\right]\cdot\left[\frac{1}{2}y\bigg|_0^b-\frac{b}{n_y\pi}\cdot\frac{1}{4}\sin\frac{2n_y\pi y}{b}\bigg|_0^b\right]$$

$$\cdot\left[\frac{1}{2}z\bigg|_0^c-\frac{c}{m_z\pi}\cdot\frac{1}{4}\sin\frac{2n_z\pi z}{c}\bigg|_0^c\right]$$

$$=\frac{8}{abc}\cdot\frac{a}{2}\cdot\frac{b}{2}\cdot\frac{c}{2}=1$$

[题 22] 试证明一维势箱内粒子波函数$\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$是动量平方算符$\hat{p}_x^2$的本征函数，而不是$\hat{p}_x$的本征函数。

证 (1) 因为$\hat{p}_x^2\psi(x)=\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^2\cdot\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}\right)$

$$=-\hbar^2\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}\right)=\hbar^2\sqrt{\frac{2}{a}}\frac{n^2\pi^2}{a^2}\sin\frac{n\pi x}{a}$$

$$=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}\right)=\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}\psi(x)$$

故$\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}$是$\hat{p}_x^2$的本征函数，本征值为$\frac{n^2\pi^2\hbar^2}{a^2}$。

(2) 因为 $\hat{p}_x\psi(x) = -\mathrm{i}\hbar\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi x}{a}\right)$

$$= -\mathrm{i}\hbar\sqrt{\frac{2}{a}}\cdot\frac{n\pi}{a}\cos\frac{n\pi x}{a} = -\mathrm{i}\hbar\cdot\frac{n\pi}{a}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\cos\frac{n\pi x}{a}\right)$$

$$\neq 常数\cdot\psi(x)$$

故 $\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi x}{a}$ 不是动量算符 $\hat{p}_x$ 的本征函数。

[题 23] 已知一维运动的薛定谔方程为:

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+V(x)\right]\psi = E\psi$$

ψ_1 和 ψ_2 是属于同一本征值的本征函数，证明:

$$\psi_1\frac{\mathrm{d}\psi_2}{\mathrm{d}x}-\psi_2\frac{\mathrm{d}\psi_1}{\mathrm{d}x}=c \qquad (c=常数)$$

证 因为 $\dfrac{1}{\psi_1}\dfrac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}x^2}=\dfrac{1}{\psi_2}\dfrac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}x^2}$

$$\psi_1\frac{\mathrm{d}^2\psi_2}{\mathrm{d}x^2}-\psi_2\frac{\mathrm{d}^2\psi_1}{\mathrm{d}x^2}=0$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\psi_1\frac{\mathrm{d}\psi_2}{\mathrm{d}x}-\psi_2\frac{\mathrm{d}\psi_1}{\mathrm{d}x}\right]=0$$

故
$$\left[\psi_1\frac{\mathrm{d}\psi_2}{\mathrm{d}x}-\psi_2\frac{\mathrm{d}\psi_1}{\mathrm{d}x}\right]=c$$

[题 24] 求解一维势箱中粒子的薛定谔方程，写出波函数和相应的能量(见图 15-1) 。

解 因为 $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\cdot\dfrac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\psi(x)=E\psi(x)$

或
$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}+\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi=0 \qquad ①$$

令 $k=(8\pi^2 mE/h^2)^{1/2}$，则①式变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+k^2\psi=0 \qquad ②$$

②式为二阶线性齐次微分方程，两个线性无关的特解为

$$\psi=e^{\pm ikx}$$

通解为

$$\psi=Ae^{ikx}+Be^{-ikx}$$

用欧拉公式展开，可得

$$\begin{aligned}\psi&=A(\cos kx+i\sin kx)+B(\cos kx-i\sin kx)\\&=C\cos kx+D\sin kx\end{aligned}$$

利用边界条件确定常数 C，并引出量子数 n:

当 $x=0$ 时，$\psi=0$，则

$$\psi(0)=C\cos k(0)+D\sin k(0)=0\text{，求得}C=0$$

又

$\psi(a)=D\sin ka=0$，且 $D\neq0$ (否则，$\psi\equiv0$，无意义)。

则 $\sin ka=0$，故有

$$ka=(8\pi^2Em/h^2)^{1/2}a=n\pi \quad (n=1,2,\cdots)$$

故

$$\psi=D\sin\frac{n\pi}{a}x$$

用归一化条件(粒子在 $0<x<a$ 箱中出现的概率为 1) 求 D

$$\int_0^a\psi_n^*\psi_n\,dx=\int_0^a\psi_n^2\,dx=\int_0^a D^2\sin^2\left(\frac{n\pi}{a}x\right)dx=D^2(a/2)=1$$

$$D=\sqrt{\frac{2}{a}}$$

将 $D=\sqrt{\frac{2}{a}}$ 代入 $\psi=D\sin\frac{n\pi}{a}x$ 中，得到

$$\begin{cases}\psi_n(x)=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi}{a}x & (0<x<a)\\ E_n=\dfrac{h^2}{8\pi a^2}n^2 & (n=1,2,\cdots)\end{cases}$$

上述方程即是一维势箱中自由粒子的归一化波函数和能量方程。

[题 25] 绘出一维势箱中粒子运动状态($n_x \leqslant 3$) 的能级图、波函数图像和概率密度图像，并给予必要的分析和说明。

解 一维势箱中粒子运动的波函数和能量分别为：

$$\psi_x = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n_x \pi x}{a}, \quad n_x = 1, 2, \cdots$$

$$E_x = n_x^2 h^2 / 8ma^2, \quad n_x = 1, 2, \cdots$$

将 n_x=1, 2, 3 分别代入上式，计算所得 E_x，ψ_x和ψ_x^2描绘于图 15-4 中，其中纵轴以 $E_1 = h^2 / 8ma^2$ 为单位。由图可知：

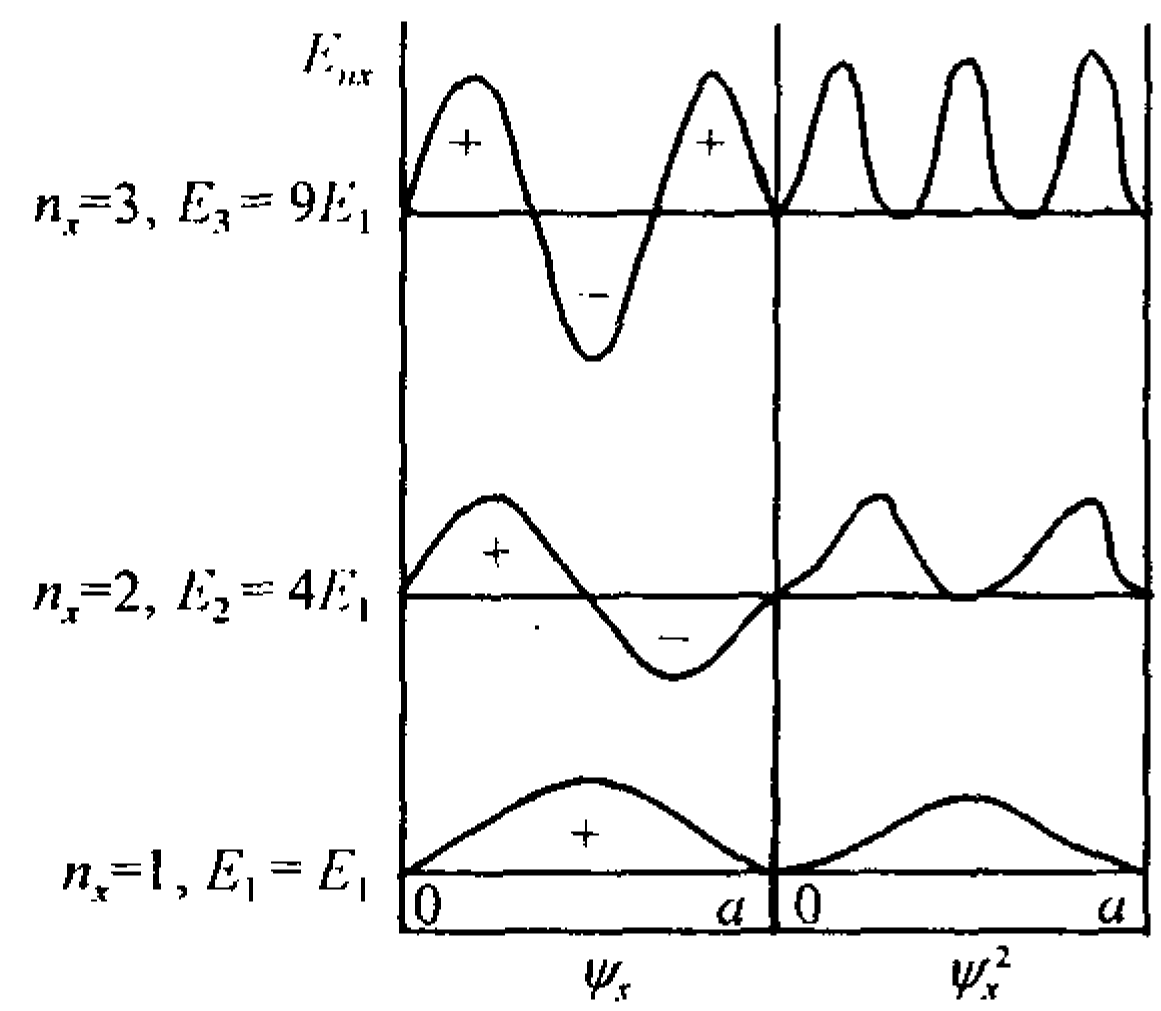


图 15-4

① ψ_x和ψ_x^2的图形按正弦函数的最大值等于 1 绘出。ψ_x^2比ψ_x的图像“瘦”一些，因为当$|\psi_x| < 1$时，ψ_x^2比ψ_x值减小得更快。ψ_x在不同区域有 ± 号之分，而ψ_x^2都为正值。

② n_x只能取间断的整数，使得体系的能量不连续(量子化)，形成分立的能量阶梯，称为能级(图中示出三个能级)。n_x不仅决定了 E_x，同时决定了ψ_x和ψ_x^2的形状和特点(波峰、波节数等)。因此，量子数n_x决定了体系的状态。

③ $\psi_x = 0$的地方是波节或节点(端点$x = 0$和$x = a$除外)。节点数=$n_x - 1$。n_x愈大，节点愈多，频率愈高，波长愈短，能量愈大。节点两边的ψ_x互为反号，波函数的 ± 号(位相关系) 在

讨论化学键的性质时有重要意义。

④ ψ_x^2 表示粒子在 $0<x<a$ 区域内出现的概率密度的分布情况。当 $n_x=1$ 时，ψ_x^2 在 $x=a/2$ 处有最大值，表明粒子在势箱中部出现的概率最大。当 $n_x=2$ 时，能量升高，粒子在 $a/4$ 和 $3a/4$ 处出现的概率较高。这和经典理论描述的在空间各处发现粒子的概率应相同是截然不同的。

[题 26] 试求一维势箱中粒子基态波函数的归一化系数。画出其基态概率密度分布图，并求粒子在 $x=\frac{1}{2}a$ 到 $x=\frac{1}{2}a+\frac{1}{100}a$ 区间的概率。

解 一维势箱中粒子运动的波函数为：

$$\psi(x)=D\sin\frac{n\pi x}{\alpha}\quad(n=1,2,\ \cdots)$$

由波函数的归一化性质，可得

$$\int_0^a|\psi_x|^2\,\mathrm{d}\,x=\int_0^a D^2\sin^2(\frac{n\pi x}{a})\,\mathrm{d}x$$

$$=D^2\cdot\frac{1}{2}\int_0^a(1-\cos\frac{n\pi x}{a})\,\mathrm{d}x=\frac{D^2}{2}a=1$$

$$D=\sqrt{\frac{2}{a}}$$

故一维势箱中粒子运动的归一化波函数为：

$$\psi(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a}\quad(n=1,2,\cdots)$$

令 $n=1$，可求得粒子的基态波函数为：

$$\psi_1(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}$$

粒子在 $x=\frac{a}{2}\to\frac{1}{2}a+\frac{1}{100}a$ 区间的概率为：

$$P=\int_{\frac{1}{2}a}^{\frac{1}{2}a+\frac{1}{100}a}\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\right)^2\mathrm{d}x=\frac{2}{a}\int_{\frac{1}{2}a}^{\frac{1}{2}a+\frac{1}{100}a}\frac{1}{2}\left(1-\cos\frac{2\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x$$

$$=\frac{1}{a}\left(x-\frac{a}{2\pi}\sin\frac{2\pi x}{a}\right)\Bigg|_{\frac{1}{2}a}^{\frac{1}{2}a+\frac{1}{100}a}=\frac{1}{100}+\frac{1}{2\pi}\sin\frac{\pi}{50}$$

$$=0.01999=0.02$$

粒子在一维势箱中的基态概率密度分布为：

$$|\psi(x)|^2=\frac{2}{a}\sin^2(\frac{\pi x}{a})=\frac{1}{a}(1-\cos\frac{2\pi x}{a}),\qquad 0\leqslant x\leqslant a$$

概率密度分布图如图 15-5 所示。

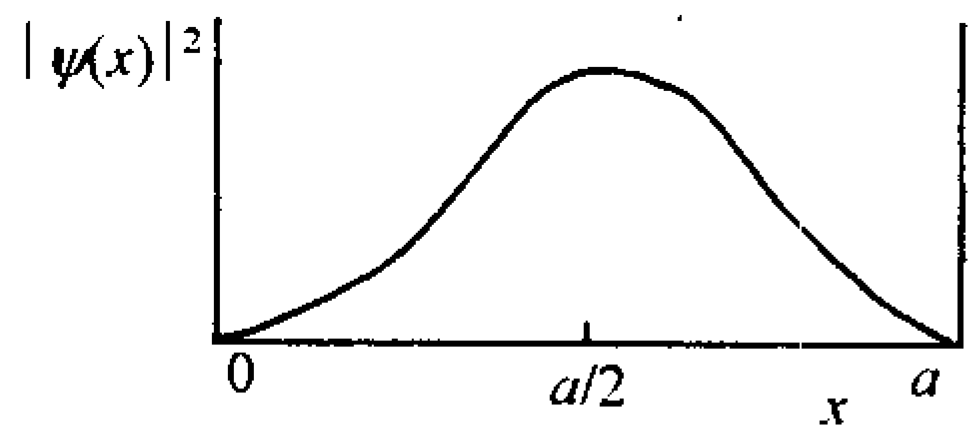


图 15-5

[题 27] 已知一维势箱中运动的电子，其最低跃迁频率是 $2.0\times10^{14}\,\mathrm{s}^{-1}$，试求一维势箱的边长 a。

解 一维势箱中粒子运动的能量为：

$$E_n=n^2h^2/(8ma^2)$$

电子的最低跃迁频率发生在 E_2-E_1 之间，故

$$\nu=\frac{\Delta E}{h}=\frac{E_2-E_1}{h}=\frac{4h^2-h^2}{h(8ma^2)}=\frac{3h}{8ma^2}$$

$$a=\left(\frac{3h}{8m\nu}\right)^{\frac{1}{2}}=\left(\frac{3\times6.626\times10^{-34}}{8\times9.109\times10^{-31}\times2.0\times10^{14}}\right)^{\frac{1}{2}}\mathrm{m}=1.16\times10^{-8}\ \mathrm{m}$$

[题 28] 视原子中某一电子的运动为限制在两刚性壁之间的运动，两壁之间的距离为 1.0×10^{-9} m，试求该电子的三个最低能态的量子化能量值。

解 依题给条件知，电子运动的势能函数为

$$V(x)=\begin{cases}0 & (0<x<a,\quad a=1.0\times10^{-9}\ \mathrm{m})\\ \infty & (x\leqslant0 \text{ 或 } x\geqslant a)\end{cases}$$

故电子运动的薛定谔方程为：

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}E\psi = 0$$

设 $Ae^{\alpha x}$ 为方程的一个解，代入上式得：

$$\alpha = \pm 2\pi i\sqrt{2mE}/h$$

$$\psi(x) = Ae^{\frac{2\pi i\sqrt{2mE}}{h}x} + Be^{-\frac{2\pi i\sqrt{2mE}}{h}x}$$

$$= (A+B)\cos\frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h}x + (A-B)\sin\frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h}x$$

$$= C\cos\frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h}x + D\sin\frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h}x$$

利用边界条件 $\psi(x) = \psi(o) = \psi(a) = 0$，有

$$C\cos(o) = 0, \quad C = 0, \quad D\sin\frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h}a = 0, \quad D \neq 0$$

故

$$\frac{2\pi\sqrt{2mE}}{h} = n\pi \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

$$E = \frac{1}{2m}\left(\frac{nh}{2a}\right)^2 = \frac{n^2h^2}{8ma^2} \quad (n = 1, 2, \cdots)$$

当 $n=1$ 时，有

$$E_1 = \frac{h^2}{8ma^2} = \frac{(6.63\times10^{-34})^2}{8\times9.1\times10^{-31}\times(1.0\times10^{-9})^2}\text{J} = 6.04\times10^{-20}\text{J}$$

同理可得： $E_2 = 2.42\times10^{-19}\,\text{J}$， $E_3 = 5.44\times10^{-19}\,\text{J}$

[题 29] 一维势箱中的某一粒子的 $n_x = 2$，且知

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}, \qquad \psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}$$

计算粒子的能量 E_2、坐标的平均值 $\bar{x}$ 和动量的平均值 $\bar{p}_x$。

解 $E_2 = \int_0^a\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\right)\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}dx = \frac{4h^2}{8ma^2}$

$$\bar{x}=\int_0^a\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}x\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{2\pi x}{a}\mathrm{d}\,x=\frac{a}{2}$$

$$\bar{p}_x=\frac{2}{a}\int_0^a\sin\frac{2\pi x}{a}\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,x}\right)\sin\frac{2\pi x}{a}\mathrm{d}\,x=0$$

[题 30] 质量 $m=5\times10^{-26}\,\mathrm{kg}$ 的粒子在体积 $V=1\times10^{-3}\,\mathrm{m}^3$ 的立方势箱中运动，计算粒子处于基态和第一激发态时的平动能及能级差 ΔE。

解 $E_1=E_{111}=\dfrac{3h^2}{8mV^{2/3}}=\dfrac{3\times(6.626\times10^{-34})^2}{8\times5\times10^{-26}\times(10^{-3})^{2/3}}\,\mathrm{J}$

$=3.29\times10^{-40}\,\mathrm{J}$

$$E_2=E_{211}=E_{121}=E_{112}=\frac{6h^2}{8mV^{2/3}}=6.58\times10^{-40}\,\mathrm{J}$$

$$\Delta E=E_2-E_1=3.29\times10^{-40}\,\mathrm{J}$$

[题 31] 求一立方势箱中的粒子的能级($8ma^2E/h^2$) 分别等于 12 和 14 的简并度。

解 $8ma^2E/h^2=n_x^2+n_y^2+n_z^2$

(1) 因为 $n_x^2+n_y^2+n_z^2=12$，所以

$$n_x=\sqrt{12-n_y^2-n_z^2}$$

由于 n_x，n_y，n_z 均为正整数，上式右边必须能完全开平方，故 $n_y=n_z=2$，解得 $n_x=2$，$n_y=2$，$n_z=2$ 的一组数能满足本题要求，故简并度为 1。

(2) 因为 $n_x^2+n_y^2+n_z^2=14$，所以

$$n_x=\sqrt{14-n_y^2-n_z^2},\quad 1^2+2^2+3^2=14$$

不难看出，n_x，n_y，n_z 的组合方式有 1, 2, 3；1, 3, 2；2, 3, 1；2, 1, 3；3, 1, 2；3, 2, 1 共 6 种，故简并度为 6，即一个能级对应 6 种可能状态。

[题 32] 某双原子分子的平均核间距 $r_e=1.128\times10^{-10}\,\mathrm{m}$，折

合质量$\mu = 1.139 \times 10^{-23}$ kg，计算其转动能级的间隔ΔE_r。

解　因为$E_r = J(J+1)\dfrac{h^2}{8\pi^2 I}$（$I$为转动惯量），所以

$$\Delta E_r = E_r(J+1) - E_r(J) = (J+1)\frac{h^2}{4\pi^2 I}$$

$$= (J+1)\frac{h^2}{4\pi^2 \mu r_e^2} = (J+1) \times 7.67 \times 10^{-24}\ \mathrm{J}$$

[题 33]　一维谐振子的基本振动频率为$6.5 \times 10^{13}\ \mathrm{s}^{-1}$，求其振动能级的能级间隔$\Delta E_\nu$。

解　对一维谐振子的振动，相邻能级差均为$h\nu$，故

$$\Delta E_\nu = h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \times 6.5 \times 10^{13}\ \mathrm{J} = 4.3 \times 10^{-20}\ \mathrm{J}$$

习题精粹

1．波函数必须是品优函数，条件之一是波函数必须是连续的，故由波函数推导求出的体系力学量也是连续的。这一结论是否正确？说明理由。

2．功率为 100W 的钠蒸气灯发射出波长为 590nm 的黄光，计算钠蒸气灯每秒钟发射的光子数。

3．计算能量为 100eV 的光子、自由电子和质量为 300g 的小球的波长λ。

4．一个电子的运动速度为$1.5 \times 10^6\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$，其相应的波长是多少？

5．粒子在边长为 a 的一维势箱中运动，处于量子数为 n 的状态，试求：

(1) 在箱的左边 1/4 区域内粒子出现的概率；

(2) n 取什么值时使得上述概率最大？

(3) 当$n \to \infty$时，上述概率的极限是多少？

(4) 上述极限说明了什么问题？

6. 被束缚在$0<x<a$区间运动的粒子，出现在$0.25a \leqslant x \leqslant 0.7a$区间内的概率是多少？

7. 电子的质量为9.1×10^{-31} kg，若电子以1.0×10^{6} m·s^{-1}的速度运动，其波长λ为多少？某一小颗粒的质量为1.0×10^{-5} kg，运动速度为1.0×10^{-2} m·s^{-1}，其波长λ为多少？电子和小颗粒都能显示出波动性吗？

8. 电子和质量为 0.05kg 的子弹均以 300m • s^{-1}的速度运动。若速度的不确定范围均为 0.01%，计算并比较它们最小可能的位置的不确定范围。

9. 三维势箱中粒子运动的波函数为：

$$\psi(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{abc}} \cdot \sin\frac{n_x \pi x}{a} \cdot \sin\frac{n_y \pi y}{b} \cdot \sin\frac{n_z \pi z}{c}$$

当边长$a=b=c=100\,\text{pm}$时，求一个电子出现在$\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.1\,\text{pm}$，中心在$x = 20\,\text{pm}$，$y = 30\,\text{pm}$，$z = 50\,\text{pm}$的微体积中的概率(设$n_x$，$n_y$，$n_z$分别为 2, 1, 1)。

习题精粹解答

1. 不正确。微观体系力学量是量子化的。

2. 每个光子的能量$E = \dfrac{hc}{\lambda} = \dfrac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{8}}{590 \times 10^{-9}}$ J

$$= 3.37 \times 10^{-39}\ \text{J}$$

$$\text{光子数} = \frac{100}{3.37 \times 10^{-39}}\ \text{s}^{-1} = 2.97 \times 10^{40}\ \text{s}^{-1}$$

3. (1) $\lambda(\text{光子}) = \dfrac{hc}{E} = \dfrac{6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{8}}{100 \times 1.6 \times 10^{-19}}$ m

$$= 1.24 \times 10^{-8}\ \text{m}$$

(2) $\lambda(\text{电子})=\dfrac{h}{(2mE)^{1/2}}$

$$=\frac{6.626\times10^{-34}}{(2\times9.109\times10^{-31}\times100\times1.6\times10^{-19})^{1/2}}\,\text{m}$$

$$=1.23\times10^{-10}\ \text{m}$$

(3) $\lambda(\text{小球})=\dfrac{h}{(2mE)^{1/2}}=\dfrac{6.626\times10^{-34}}{2\times300\times10^{-3}\times100\times1.6\times10^{-19}}\,\text{m}$

$$=2.14\times10^{-25}\ \text{m}$$

4．$\lambda=h/p=h/mv=4.85\times10^{-10}\ \text{m}$

注：$m_e=9.1\times10^{-3}\ \text{kg}$

5．(1) $\psi_n=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{n\pi x}{a}$

$$p_{1/4}=\int_0^{1/4}\psi_n^2\,\mathrm{d}x=\frac{1}{4}-\frac{1}{2n\pi}\sin\frac{n\pi}{2}$$

(2) $n=3$，$P_{1/4,\max}=\dfrac{1}{4}+\dfrac{1}{6\pi}$

(3) $\lim\limits_{n\to\infty}P_{1/4}=\lim\limits_{n\to\infty}\left(\dfrac{1}{4}-\dfrac{1}{2n\pi}\sin\dfrac{n\pi}{2}\right)=\dfrac{1}{4}$

(4) 说明随着粒子能量的增加，粒子在箱内的分布趋于平均化。

6．$\psi_1=\sqrt{\dfrac{2}{a}}\sin\dfrac{\pi x}{a}\quad(n=1)$

$$P=\int_{0.25a}^{0.75a}\frac{2}{a}\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)\mathrm{d}x=0.5+\frac{1}{\pi}=0.818$$

7．由$\lambda=h/p=h/(mv)$，可求得

$$\lambda(\text{电子})=\frac{6.626\times10^{-34}}{9.1\times10^{-31}\times1.0\times10^{6}}\,\text{m}=7.3\times10^{-10}\ \text{m}$$

同理可求得　　$\lambda(\text{小颗粒})=7.3\times10^{-27}\ \text{m}$

注：电子(高速运动的微观粒子) 显现出波动性；小颗粒(质

量较大，运动速度较慢的宏观粒子）难以显现出波动性。

8． $\Delta p_x \cdot \Delta x = h$， $\Delta x = h / \Delta p_x = h/(m\Delta v_x)$

$$\Delta x(\text{电子}) = \frac{6.626\times10^{-34}}{9.1\times10^{-31}\times300\times1\times10^{-4}}\,\text{m} = 2.4\times10^{-2}\ \text{m}$$

同理： $$\Delta x(\text{子弹}) = 4.4\times10^{-31}\,\text{m}$$

电子位置的不确定范围 $\Delta x(\text{电子}) = 2.4\times10^{-2}$ m，比电子的直径大得多，Δx(电子)不能忽略。$\Delta x(\text{子弹}) = 4.4\times10^{-31}$ m，远小于子弹的直径，故 Δx(子弹)可以忽略。

9． $P = \dfrac{8}{abc}\int\sin^2\left(\dfrac{2\pi x}{a}\right)\mathrm{d}\,x\cdot\sin^2\left(\dfrac{\pi y}{b}\right)\mathrm{d}\,y\cdot\sin^2\left(\dfrac{\pi z}{c}\right)\mathrm{d}\,z$

$$= \frac{8}{100^3}\int_{19.95}^{20.05}\sin\left(\frac{2\pi x}{100}\right)\mathrm{d}\,x\int_{29.95}^{30.05}\sin^2\left(\frac{\pi y}{100}\right)\mathrm{d}\,y\int_{49.95}^{50.05}\sin^2\left(\frac{\pi z}{100}\right)\mathrm{d}\,z$$

$$= \frac{8}{100^3}\left[\frac{x}{2}-\frac{1}{2}\frac{100}{4\pi}\sin\left(\frac{4\pi x}{100}\right)\right]\Bigg|_{19.05}^{20.05}\times\left(\frac{y}{2}-\frac{1}{2}\frac{100}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi y}{100}\right)\right)\Bigg|_{29.05}^{30.05}$$

$$\times\left(\frac{z}{2}-\frac{1}{2}\frac{100}{2\pi}\sin\left(\frac{2\pi z}{100}\right)\right)\Bigg|_{49.05}^{50.05} = 4.7\times10^{-9}$$

第十六章　结构化学基础

知 识 要 点

1. 原子结构与性质

(1) 氢原子结构和性质

① 氢原子和类氢离子的薛定谔方程

H 原子及 He^+, Li^{2+}等类氢离子属单电子原子，电子在距核(电荷为 z)r 处绕核运动。依核固定近似假设，氢原子的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{ze^2}{r}\right]\psi=E\psi$$

或

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{ze^2}{r}\right)\psi=0$$

上式经坐标变换，有：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2}+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{ze^2}{r}\right)\psi=0 \tag{16-1}$$

上式为球坐标下氢原子的薛定谔方程。

② 氢原子和类氢离子薛定谔方程的一般解

将(16-1)式进行变量分离，得到三个方程：

$\Phi(\phi)$方程：

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}+m^2\Phi=0 \tag{16-2}$$

$$\Theta(\theta)\text{方程：}\quad \frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\theta}(\sin\theta\frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}\theta})=\beta \tag{16-3}$$

$$R(r)\text{方程：}\quad \frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{8\pi^2 mr^2}{h^2}\left(E+\frac{ze^2}{r}\right)=\beta \tag{16-4}$$

a. $\Phi(\phi)$方程的解

方程

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi(\phi)}{\mathrm{d}\phi^2}+m^2\Phi=0$$

为二阶常系数齐次微分方程，用其特征方程可求得其特解为：

$$\Phi_m(\phi)=A\mathrm{e}^{im\phi}$$

式中，m 为待定常数；A 为归一化因子。

依波函数的单值性及周期性定常数 m，m(磁量子数)=0, ±1, ±2, …。用归一化条件定 A，$A=1/\sqrt{2\pi}$，故有：

$$\Phi_m(\phi)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{im\phi}$$

或

$$\begin{cases}\Phi_m(\phi)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{im\phi}\\[2ex]\Phi_{-m}(\phi)=\dfrac{1}{\sqrt{2\pi}}\mathrm{e}^{-im\phi}\end{cases} \tag{16-5}$$

将解进行实数化、线性组合、重新归一化处理后，得到：

$$\begin{cases}\Phi_m=\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\cos m\phi\\[2ex]\Phi'_m=\dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\sin m\phi\end{cases} \tag{16-6}$$

(16-5)和(16-6) 式分别为$\Phi(\phi)$方程的复函数及实函数解。其中磁量子数 m 是量子化的。

b. $\Theta(\theta)$方程的解

$$\begin{cases} \Theta_{l,m}(\theta)=\left[\dfrac{2l+1}{2}\cdot\dfrac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2}\cdot \mathrm{P}_l^{|m|}(\cos\theta) \\ \mathrm{P}_l^{|m|}(\cos\theta)=\dfrac{1}{2^l\cdot l!}(1-\cos^2\theta)^{|m|/2}\cdot\dfrac{\mathrm{d}^{l+|m|}}{\mathrm{d}(\cos\theta)^{l+|m|}}(\cos^2\theta-1)^l \end{cases}$$

且 $\beta=l(l+1)$; l(角量子数)=0，1，2，…; $l\geqslant|m|$, m=0, ±1, ±2, …, ±l。当 $l=0$, $m=0$ 时, $\Theta_{0,0}=\sqrt{2}/2$, 其余类推 。

c. $R(r)$方程的解

将 $\beta=l(l+1)$代入(16-4)式中，乘以 R/r^2 后整理得:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{ze^2}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right]R(r)=0$$

方程的解为:

$$R_{n,l}(r)=-\left[\left(\frac{2z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n((n+l)!)^3}\right]^{\frac{1}{2}}\mathrm{e}^{-\rho/n}\left(\frac{2}{n}\rho\right)^l\mathrm{L}_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2}{n}\rho\right)$$

$$E_n=-\frac{2\pi^2 me^4z^2}{n^2h^2}=-\frac{z^2e^2}{2n^2a_0}$$

式中,

$$\mathrm{L}_{n+l}^{2l+1}(x)=\frac{\mathrm{d}^{2l+1}}{\mathrm{d}x^{2l+1}}\left[\mathrm{e}^x\frac{\mathrm{d}^{n+1}}{\mathrm{d}x^{n+1}}(\mathrm{e}^{-x}x^{n+l})\right]$$

$x=2\rho/n$, $\rho=zr/a_0$, $a_0=h^2/4\pi^2me^2=0.0529\text{nm}$, a_0 为玻尔半径。

n(主量子数)=1，2，3，…，$n\geqslant l+1$

当 $n=1, l=0$ 时, $R_{1,0}(r)=2\left(\dfrac{z}{a_0}\right)^{3/2}\mathrm{e}^{-zr/a_0}$

因此，氢原子和类氢离子的完全波函数为:

$$\psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

几种氢原子或类氢离子的实波函数如下(其余依上式类推):

$$n=1, l=0, m=0, \psi_{100}=\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-zr/a_0}$$

$$n=2, l=0, m=0, \psi_{200}=\psi_{2s}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{zr}{a_0}\right) e^{-zr/(2a_0)}$$

$$n=2, l=1, m=0, \psi_{210}=\psi_{2p_z}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{zr}{a_0}\right) e^{-zr/(2a_0)} \cos\theta$$

③ 氢原子或类氢离子波函数的性质

a. 量子数 n，l，m 的物理意义

n，l，m 三个量子数决定氢原子或类氢离子的电子绕核运动的状态。

主量子数 n ——主要决定能量 E_n

$$E_n=-\frac{z^2}{n^2}\left(\frac{e^2}{2a_0}\right)=-13.6\frac{z^2}{n^2}\text{eV}$$

$$g(\text{简并度})=\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=1+3+5+\cdots+(2n-1)=n^2$$

例如，当 n=2 时，上式表明电子绕核运动有 4 个不同的简并态，其能量相同，它们是 $2s$，$2p_x$，$2p_y$ 和 $2p_z$。当 n=3 时，共有 9 个简并态。其余类推。

角量子数 l——决定电子运动轨道角动量的大小。球坐标下，角动量平方算符为：

$$\hat{M}^2=-\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

将 $\hat{M}^2$ 作用于波函数 $\psi_{n,l,m}=R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)$ 可得到：

$$\hat{M}^2\psi_{n,l,m}=l(l+1)\hbar^2\psi_{n,l,m}$$

显然，$\psi_{n,l,m}$ 是 $\hat{M}^2$ 的本征函数，本征值 $=l(l+1)\hbar^2$，角动量的绝对值 $|M|=\sqrt{l(l+1)}\hbar$ 由 l 确定，是量子化的，故 l 称为角量子数。

磁量子数 m——决定电子绕核运动时角动量在磁场方向的分

量 M_z。将角动量 z 分量算符 $\hat{M}_z=\left(\frac{\hbar}{\mathrm{i}}\frac{\partial}{\partial\phi}\right)$作用于 $\psi_{n,l,m}$，得到：

$$M_z=m\hbar \qquad (m=0,\pm 1,\pm 2\cdots,\pm l)$$

由于 m 决定 M_z 的大小，磁场中的 z 方向就是磁场的方向，故 m 称为磁量子数。l 一定，同一角动量在磁场方向的分量共有 $2l+1$ 种不同的取向，称为角动量方向量子化，已被原子光谱的塞曼效应所证实。

自旋量子数 s 和自旋磁量子数 m_s：

n, l, m 三个量子数是求解单电子原子薛定谔方程时自然得到的。然而电子除了做轨道运动外，还有“自旋”运动。自旋角动量 $|M_s|$ 由自旋量子数 s 决定，即

$$|M_s|=\sqrt{s(s+1)}\hbar$$

实验表明：$2s+1=2, s=\frac{1}{2}$。故 m_s 只有 $+\frac{1}{2},-\frac{1}{2}$ 两个值，表明电子有两种自旋状态。总之，n，l，m，m_s 四个量子数决定电子的运动状态。

b. 波函数和电子云图像

单电子原子波函数

$$\psi_{n,l,m}=R_{n,l}(r)\Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\phi)=R_{n,l}(r)\cdot Y_{l,m}(\theta,\phi)$$

依上式可对波函数从径向部分 $R_{n,l}(r)$ 和角度部分 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 分别进行讨论。

径向分布函数图:空间某点 (r,θ,ϕ) 附近微体积元 $\mathrm{d}\tau$中电子出现的概率为：

$$\mathrm{d}P=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}|R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)|^2 r^2\sin\theta\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

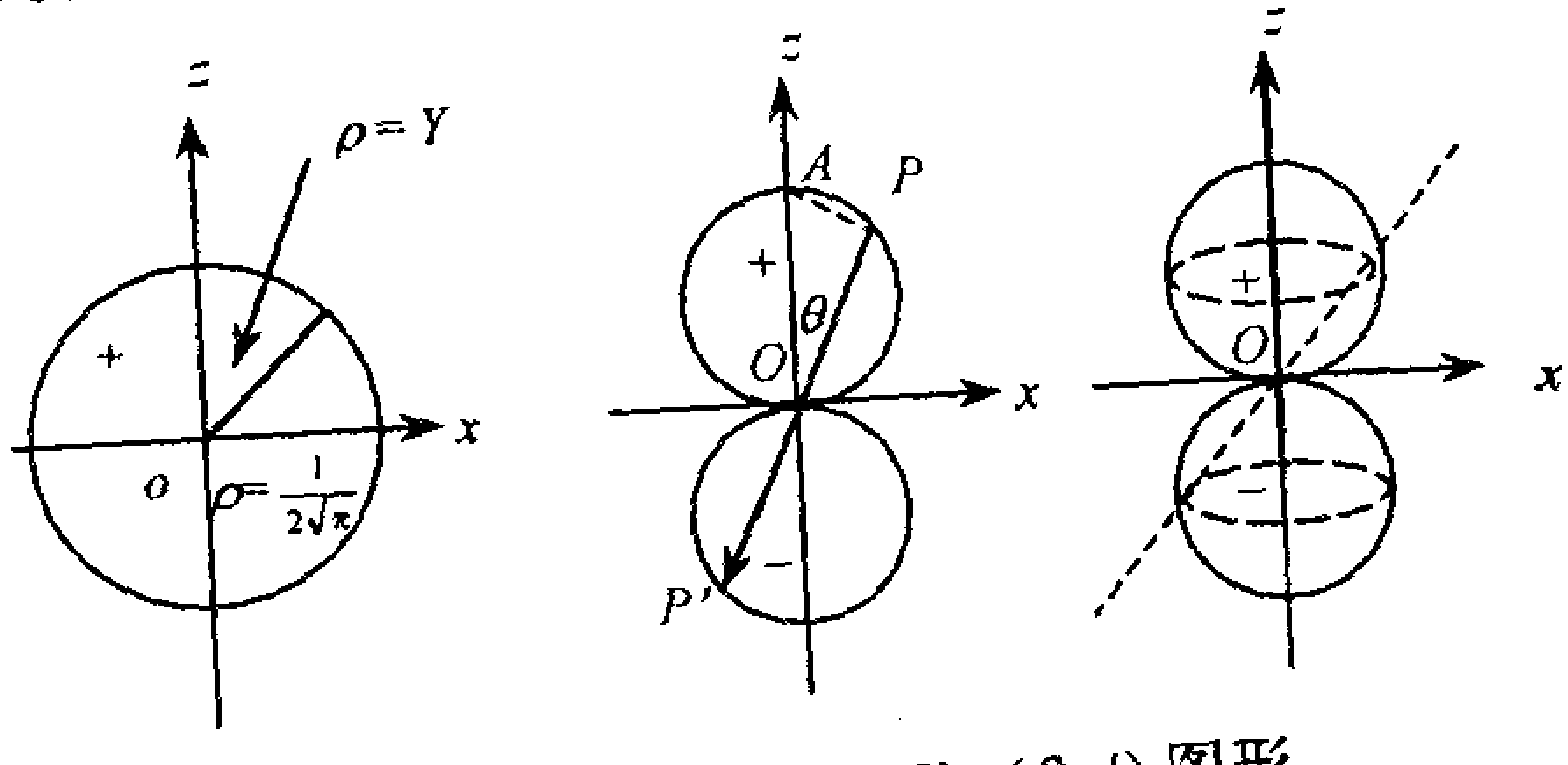
由于 $$\int_0^{\pi}\Theta^2\sin\theta\mathrm{d}\theta=1,\quad \int_0^{2\pi}\Phi^2\mathrm{d}\phi=1$$

故 $$\mathrm{d}P=r^2R^2\mathrm{d}r$$

式中，$r^2R^2(=\mathrm{d}P/\mathrm{d}r)=D(r)$ 称为径向分布函数，代表半径为 r 和 $r+\mathrm{d}r$ 两球壳间电子出现的概率。$D(r)$-r 图称为径向分布图。

对 H 原子，令 $dD/dr=0$，可求得 $D(r)$取得极大值时的 $r=a_0$，表明电子在半径为 a_0 的球面上单位厚度球壳内出现的概率最大。

角度分布函数图：以原子核为球坐标原点，在每个方向 (θ,ϕ) 上引一直线，其长度等于 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 的绝对值，所有直线的端点构成一个空间曲面，称为原子轨道角度分布图，即 $Y_{l,m}(\theta,\phi)$ 随 (θ,ϕ) 变化的图形(见图 16-1 (a)、(b))。



(a) $Y_{0,0}(\theta,\phi)$ 图形　　(b) $Y_{1,0}(\theta,\phi)$ 图形

图 16-1

电子云：电子在空间的概率密度分布的形象化描述，和角度分布图相似，但无正负号。对于 s 态波函数 ($Y_{l,m}(\theta,\phi)=$常数)，电子云成球形对称。非 s 态电子云图可由 $\psi^2=R^2Y^2$ 得到。

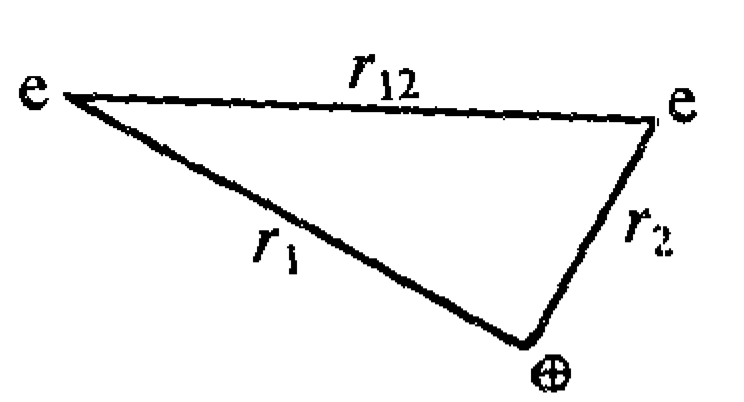


图 16-2

(2) 多电子原子结构与原子轨道

①He 原子(见图 16-2)的薛定谔方程：

在单电子近似下，He 原子的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2-\frac{ze^2}{r_1}-\frac{ze^2}{r_2}\right]\psi=E\psi$$

在中心力场近似下，He 原子的薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{(z-\sigma)e^2}{r}\right]\psi=E\psi \qquad (\sigma\text{为屏蔽常数})$$

一般而言，在中心力场近似下多电子原子的单电子薛定谔方程为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2-\frac{(z-\sigma_i)e^2}{r_i}\right]\psi_i=E_i\psi_i$$

可用变量分离法解出ψ_i。相应的轨道能量为：

$$E_i=-\frac{(z-\sigma_i)^2}{n^2}\times 13.6\,\text{eV}$$

在基态多电子原子中电子填入原子轨道的顺序必须满足 Pauli 原理、能量最低原理和 Hund 规则。

② 原子光谱项 $^{2S+1}L_J$——一组能量相近的状态

电子同时有轨道运动和自旋运动，分别用轨道角动量 l 和自旋角动量 s 描述。对每一种电子，先将 s 合并成 S，l 合并成 L，再将 L 和 S 耦合成 $J=S+L$，J 为总角动量量子数，即为 L-S 耦合。

若原子中含 N 个电子，则定义

$$L=\frac{N}{i=1}l_i\,,\qquad S=\frac{N}{j=1}s_j$$

依 $J=S+L$ 可知，$J=L+S,L+S-1,\cdots,|L-S|$。当 L 一定时，J 有 $2S+1$ 个可能值。对于确定的电子组态，可以有几种不同的 S，L，J 状态。这些状态的能量存在差异，原子的能级顺序与 S 相关联，故可将 $2S+1$ 的数值记在 L 的左上角，得到 ^{2S+1}L，称为原子光谱项。

如果考虑轨道和自旋的相互作用，则 J 不同时，对应的能级有微小差别，又可将 J 的数值记在 L 的右下角，得到 $^{2S+1}L_J$，称为光谱支项。J 沿外加磁场方向还可有 $2J+1$ 个不同取向，表明同一能级状态还可进一步分裂成 $2J+1$ 个有细微差别的能级(状态)。

2. 分子结构与分子轨道理论

(1)氢分子离子 H^+_2 的薛定谔方程及其解

H^+_2 是最简单的分子(二核一电子)，其薛定谔方程为：

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2-\frac{e^2}{r_a}-\frac{e^2}{r_b}+\frac{e^2}{R}\right)\psi=E\psi$$

若采用原子单位，上式变为：

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}+\frac{1}{R}\right)\psi=E\psi \qquad (16\text{-}7)$$

① 用变分法求解 H^+_2 的薛定谔方程：将 $H\psi=E\psi$两边同乘以 ψ^*，得到：

$$\psi^*H\psi=E\psi^*\psi$$

$$E=\frac{\int\psi^*H\psi\mathrm{d}\tau}{\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau}$$

任选一个品优试探函数 f，代入薛定谔方程，解出的能量 ε 永远不会低于基态能量 E_0，即$\varepsilon\geqslant E_0$，不断选 f_i，使ε_i 接近 E_0，则f_i可视为ψ_i。f具有如下形式：

$$f=C_1\phi_1+C_2\phi_2+C_3\phi_3+\cdots \qquad (\phi_i\text{为线性无关的基函数})$$

选ϕ_i 的原则是用原子轨道线性组合成分子轨道。且 C_i 的选择必须使能量ε 最低，$\varepsilon=\varepsilon(C_1, C_2, C_3, \cdots)$，令 $\partial\varepsilon/\partial C_i=0$，确定 C_i的值。

② H^+_2 的基态和第一激发态：设 e 远离 b (或远离 a) 时，有 $\frac{1}{r_\mathrm{b}}=0, \frac{1}{R}=0$，则(16-7)式变成：

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_\mathrm{a}}\right)\psi=E\psi \qquad (\text{与 H 的薛定谔方程一致})$$

方程的解为 $\phi_\mathrm{a}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\mathrm{e}^{-r_\mathrm{a}}$，

同理可得

$$\phi_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_b}$$

$$f = C_1\phi_a + C_2\phi_b$$

式中，f为试探函数。

相应的能量为：$$\varepsilon = \frac{C_1^2 H_{aa} + 2C_1C_2H_{ab} + C_2^2 H_{bb}}{C_1^2 S_{aa} + 2C_1C_2S_{ab} + C_2^2 S_{bb}}$$

式中，H_{aa}、H_{ab} 和 S_{ab} 分别为库仑积分、交换积分和重叠积分。令 $\partial\varepsilon/\partial C_1 = 0, \partial\varepsilon/\partial C_2 = 0$，得到：

$$\begin{cases} C_1(H_{aa} - E) + C_2(H_{ab} - ES_{ab}) = 0 \\ C_1(H_{ab} - ES_{ab}) + C_2(H_{bb} - E) = 0 \end{cases} \quad \text{(久期方程)}$$

上述方程组有非零解的条件是系数行列式为零，即

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - E & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - E \end{vmatrix} = 0 \quad \text{(久期行列式方程)}$$

解上式可得：

$$\begin{cases} E_1 = \dfrac{H_{aa} + H_{ab}}{1 + S_{ab}} = \dfrac{\alpha + \beta}{1 + S_{ab}} = \alpha + \beta \\ E_2 = \dfrac{H_{aa} - H_{ab}}{1 - S_{ab}} = \dfrac{\alpha - \beta}{1 - S_{ab}} = \alpha - \beta \end{cases}$$

式中，E_1 为基态近似能量；E_2 为第一激发态近似能量。将 E_1、E_2 分别代入久期方程，解出系数比，另外通过归一化条件确定 C_i，最后得到：

$$\begin{cases} \psi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2 + 2S_{ab}}}\left(\phi_a + \phi_b\right) & \text{(基态近似波函数)} \\ \psi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2 - 2S_{ab}}}\left(\phi_a - \phi_b\right) & \text{(第一激发态近似波函数)} \end{cases}$$

结论：用氢原子轨道作为基函数，即试探函数，采用线性变分法处理 H^+_2，建立久期方程与久期行列式方程，将求解薛定谔方程变为求解简单的代数方程，得到 H^+_2 的两个近似波函数 ψ_1，

ψ_2 及相应的能量 E_1，E_2。这是量子力学研究分子结构的重要方法和模式。

(2) MO(分子轨道)理论及其应用

① MO 理论要点

a. 分子中每个电子在核的库仑场和其余电子的势场中运动，运动状态可用单电子波函数来表示。MO 由 AO(原子轨道)线性组合而成，组合系数由变分法确定，称为 LCAO（原子轨道线性组合）方法。

b. 成键三原则

能量相近原则：能量相近的 AO 才能有效地组合成 MO。

最大重叠原则：形成 MO 时，ϕ_a 和 ϕ_b 应尽可能彼此重叠。

对称性匹配原则：原子轨道重叠时，必须有相同的符号。

② MO 的类型和符号

MO 主要分为 σ 和 π 两种。转动键轴而不改变轨道符号和大小者，称为 σ 轨道，相应的成键为 σ 键。由两个 p 轨道组合成的具有一个包含键轴的 ϕ 为零的节面的 MO，称为 π 轨道，相应的成键叫 π 键。MO 由下列符号表示：

σ_{1s}	σ_{1s}^*	σ_{2s}	σ_{2s}^*	σ_{2p_x}	$\pi_{2p_y}\pi_{2p_z}$	$\pi^*_{2p_y}\pi^*_{2p_z}$	$\sigma_{2p_x}^*$
1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	1π	2π	6σ
$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_g$	$1\pi_u$	$3\sigma_u$

注：打*者为反键轨道。第 1 行和第 2 行分别表示同核和异核双原子分子轨道。从左至右(或数字增加)表示能量升高。有时亦用 g 和 u 代表成键和反键轨道，如表中第 3 行表示同核双原子分子轨道。电子填入分子轨道构成分子的电子构型。

③ 休克尔分子轨道理论(HMO)

HMO 近似方法的要点如下：

a. 只研究有关的电子运动(不包括成键的所有电子)。

b. 主要用于处理如丁二烯等共轭分子，视 σ 轨道为刚性骨

架，只考虑π轨道。

c. 若用ϕ表示π电子的分子轨道，则有：

$$\hat{H}\phi = E\phi$$

式中，$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V$，$V$ 为系统的势能，这里可不考虑。依变分法，直接从久期方程开始解上述方程，可得到分子轨道和相应的能量。

3. 分子光谱

用一定波长的光照射分子时，会引起分子的转动、振动和电子运动能级的变化，产生能级跃迁、分子吸收或发射光辐射(光量子)，形成“分子光谱”。从转动光谱可得到转动惯量、核间距和键角；从振动光谱可得到基本振动频率和力常数；从电子光谱可得到电子能级与离解能。因此，分子光谱能提供分子结构与能级方面的信息。转动、振动和电子光谱分属不同频率区域：

分子光谱
- 电子光谱：紫外可见区
- 振动光谱：红外区
- 转动光谱：远红外和微波区

(1) 分子的转动光谱

双原子分子转动的薛定谔方程及转动能量分别为：

$$\hat{H}\,\psi = E_{\mathrm{r}}\,\psi \quad (\hat{H} = \hat{M}^2/2I)$$

$$E_{\mathrm{r}} = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I}, \quad J = 0, 1, 2, \cdots$$

非极性分子没有转动光谱；极性分子只有当 $\Delta J = \pm 1$ 时的跃迁是允许的，此时才有转动光谱，称为极性分子转动光谱的具体选律。

(2) 分子的振动光谱

双原子分子的振动可作为谐振子的振动来处理，其薛定谔方程和能量分别为：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2\right]\Phi = E_v\Phi$$

$$E_v=(v+\frac{1}{2})hv \qquad v=0,1,2\cdots$$

只有$\Delta v=\pm1$的跃迁是可能的，此为谐振子的具体选律。

(3) 分子的电子光谱

电子能态之间的跃迁可能与转动、振动态之间的跃迁同时发生，故电子光谱更加复杂，电子跃迁时，可认为分子中原子核间距不变。

例 题 解 析

[题 1] 填空题

(1) 氢原子 1*s* 电子的电离能是 13.6eV，He^+1*s* 电子的电离能应是__________。

(2) 求解氢原子薛定谔方程时，经常采用的近似有________和___________。

(3) 求解氢原子的Φ方程时，可以得到复函数解$\Phi_m(\phi)=$___________，将复函数解进行线性组合可得到______。依归一化条件____________可求得$A=$___________。

(4) 已知径向分布函数为$D(r)$，电子出现在半径等于$x$nm，厚度为 1nm 的球壳内的概率$P=$______________。

(5) 采用原子单位后，H^+_2的哈密顿算符$\hat{H}=$_____________。

(6) 氢原子的$2p_z$轨道波函数为

$$\psi_{2p_z}=\left(4\sqrt{2\pi a_0^3}\right)^{-1}(r/a_0)\exp(-r/2a_0)\cos\theta$$

则轨道能级$E=$________。轨道角动量的绝对值$|M|=$__________。轨道角动量M与z轴的夹角=________。该轨道节面是_______平面。

(7) He 原子的哈密顿算符 $\hat{H}=$____________。忽略电子相互作用时的薛定谔方程为____________。

(8) 磁量子数 $m=0$，主量子数 $n\leqslant 2$ 的可能的原子轨道为________。氢原子及类氢离子的 1s 电子出现在半径为 r，厚度为 dr 的球壳内，各个方向的概率密度____________。

(9) ^3P 光谱项可分裂成________个光谱支项，在磁场中又分裂为________个能级。

(10) 将电子的自旋运动和轨道运动类比，填充表 16-1。

表 16-1

	轨道运动	自旋运动
角动量 M	量子数：l,m	
角动量平方算符	$\hat{M}^2\psi=l(l+1)\hbar^2\psi$	
角动量 z 分量算符	$\hat{M}z^2\psi=m\hbar\psi$	
	$\lvert\vec{M}\rvert=\sqrt{l(l+1)}\hbar$	
	l—轨道角动量量子数 m—轨道磁量子数	
取值 意义	$m=l, l-1$，…，$-l$，共$(2l+1)$个 轨道角动量的方向	

(11) 丁二炔CH≡C—C≡CH分子中有_______个正常离域Π键，它们是______和______，分子为_________型。

解 (1) 54.4eV

(2) 核固定；以电子质量代替折合质量

(3) $Ae^{im\phi}$；实函数解；$\int_0^{2\pi}|\Phi(\phi)|^2\mathrm{d}\phi=1$；$1/\sqrt{2\pi}$

(4) $P=\int_x^{x+1}D(r)\mathrm{d}r$

(5) $\hat{H}=-\frac{1}{2}\nabla^2-\frac{1}{r_a}-\frac{1}{r_b}+\frac{1}{R}$

(6) $E = -13.60\text{eV}/n^2 = -13.60\text{eV}/2^2 = -3.40\text{eV}$；

$|M| = \sqrt{l(l+l)}\hbar = \sqrt{2}\hbar$；夹角为 90°（因为$M_z = m\hbar = 0$，表明 M垂直于 z 轴，故夹角为 90°）；xy(节面ψ =0，θ=90°，即平面与 z 轴垂直，且 r=0，节面过原点，故节面为 xy 平面)。

(7) $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$；

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_2^2 - \frac{ze^2}{r_1} - \frac{ze^2}{r_2}\right]\psi = E\psi$$

(8) $1s, 2s, 2p_x$；相等

(9) 3；9

(10) 量子数：s，m_s；$\hat{M}_s^2\hbar = s(s+1)\hbar^2\eta$；$\hat{M}_{s,z}^2\eta = m_s\hbar\eta$；$|\bar{M}_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar$；$s$ 为自旋角动量量子数；m_s 为自旋角动量磁量子数；m_s=s，s–1，…，–s；共(2s+1)个；自旋角动量的方向

(11) 2；$\Pi_{y,4}^4$和$\Pi_{z,4}^4$；直线

[题 2] 选择题

(1) 在基态氢原子的单位厚度的球壳体积中电子出现概率的最大值离原子核的距离为(　　)。

A. $\frac{a_0}{2}$　　B. $\frac{a_0}{3}$　　C. $\frac{a_0}{4}$　　D. a_0

(2) 氯原子的自旋量子数 s 在满足保里原理条件下的最大值及在 s 为最大值时，氯原子的轨道量子数 l 的最大值分别为(　　)。

A. 1，$\frac{1}{2}$　　B. 1，$\frac{1}{4}$　　C. $\frac{1}{2}$，1　　D. $\frac{1}{4}$，1

(3) 下列关于苯甲酸分子的说法中，正确的是(　　)。

A. 有离域Π键 Π_9^{10}，分子为平面型

B. 有离域Π键 Π_9^9，分子为平面型

C. 有离域Π键 Π_{10}^{10}，分子为直线型

D. 有离域Π键Π_9^{10}，分子为直线型

(4) 下列各式中表示核外电子出现的概率密度的是 (　　)。

A. $|\psi|^2$　　B. $|\psi|^2 \mathrm{d}\tau$　　C. $\int |\psi|^2 \mathrm{d}r = 1$　　D. $\int_0^\infty r^2 R^2 \mathrm{d}r = 1$

(5) 下列关于氢原子和类氢离子的径向分布曲线 $D(r)\sim r$ 的叙述中，正确的是(　　)。

A. 径向分布曲线的峰数与 n, l 无关

B. 在最高峰对应的 r 处，电子出现的概率密度最大

C. l 相同时，n 愈大，最高峰离核愈远

D. 原子核周围电子出现的概率大于 0

(6) 对于极性分子 AB，若分子轨道中的一个电子有 90%的时间在 A 原子轨道ϕ_a上，10%的时间在 B 原子轨道ϕ_b上。如果不考虑轨道间的重叠，则描述该分子轨道的波函数是(　　)。

A. $\psi = 0.9\phi_a + 0.1\phi_b$　　B. $\psi = 0.81\phi_a + 0.01\phi_b$

C. $\psi = \sqrt{0.9}\phi_a + \sqrt{0.1}\phi_b$　　D. $\psi = \sqrt{0.5}\phi_a + \sqrt{0.5}\phi_b$

(7) 下列关于原子单位的描述中，不正确的是(　　)。

A. 角动量以$\hbar$为单位

B. 电荷以电子电荷的绝对值为单位

C. 长度以 Bohr 半径 a_0 为单位

D. 能量以 Hartree 为单位，约为 54.4eV

(8) 氦原子的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{z}{r_1} - \frac{z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\psi = E\psi$$

，这一方程很难精确求解，困难在于(　　)。

A. 方程中的变量太多

B. 偏微分方程都很难进行精确求解

C. 方程含 $r_{12} = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}$ ，无法进行变量分离

D. 数学模型本身存在缺陷

(9) 苯乙酮分子中含有下列Π_n^m键：(　　)

A．Π_6^6　　B．Π_7^7　　C．Π_8^8　　D．Π_8^{10}

(10) 硝基苯分子中含有下列Π_n^m键：(　　)

A．Π_9^{20}　　B．Π_9^{18}　　C．Π_9^{10}　　D．Π_9^9

解　(1) D　(2) C　(3) A　(4) A　(5) C　(6) C　(7) D　(8) C　(9) C　(10) C

[题 3]　氢原子核外只有一个电子，故描述氢原子核外电子运动状态的波函数也只有一个，此种说法正确否？

解　不正确。氢原子核外的一个电子，可以处在基态，也可以处在其它激发态，描述电子运动状态的波函数显然不会只有一个。不过描述电子在某一时刻所处的某一种状态，则只能是某一个波函数。

[题 4]　电子自旋(角动量)量子数 m 与自旋(角动量)磁量子数 m_s 的联系和区别是什么？

解　$m=l, l-1, l-2, \cdots, -l$，共$(2l+1)$个取值，代表轨道角动量的方向。$m_s=s, s-1, s-2, \cdots, -s$，共$(2s+1)$个取值，代表自旋角动量的方向。

实验表明，自旋角动量有 2 个方向，即 $2s+1=2$，$s=\dfrac{1}{2}$。故有：

$m_s=\dfrac{1}{2}, m_s=-\dfrac{1}{2}$(代表自旋的二个方向，用↑和↓表示)。

[题 5]　已知 Li^{2+}的 1s 波函数为$\psi_{1s}=\sqrt{\dfrac{27}{\pi a_0^3}}e^{-3r/a_0}$。(1)计算 1$s$ 电子径向分布最大值处离核的距离。(2)计算 1s 电子离核平均距离。(3)计算 1s 电子概率密度最大处离核的距离。

解　$D(r)=4\pi r^2\psi_{1s}^2=4\pi r^2\dfrac{27}{\pi a_0^3}e^{-6r/a_0}$

(1) 令$\dfrac{dD(r)}{dr}=0$ 得$r=a_0/3$　(极大)

(2) $\bar{r}=\int\psi_{1s}\bar{r}\psi_{1s}\mathrm{d}\tau=\dfrac{27}{\pi a_0^3}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}r^3\mathrm{e}^{-6r/a_0}\mathrm{d}r\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi$

$$=\frac{4\times27}{a_0^3}\int_0^{\infty}r^3\mathrm{e}^{-6r/a_0}\mathrm{d}r=\frac{4\times27}{a_0^3}\frac{3!}{(6/a_0)^4}=\frac{a_0}{2}$$

(3) $\left|\psi_{1s}\right|^2=\dfrac{27}{\pi a_0^3}\mathrm{e}^{-6r/a_0}$，当 $r\to\infty$时，$|\psi_{1s}|^2\to0$，不能用求导的方法求极值，可以看出 r=0 时，$|\psi_{1s}|^2$的极值为$\dfrac{27}{\pi a_0^3}$。

[题 6] 径向分布函数为 $D(r)=R^2(r)r^2$，有时却可写成 $4\pi r^2\psi^2(r)$，说明理由。

解 径向分布函数 $D(r)=R^2(r)r^2$，即 r 处壳层的概率密度 $\mathrm{d}P/\mathrm{d}r$。如果是 s 轨道，则$\Theta_{0,0}(\theta)=1/\sqrt{2}$，$\Phi_0(\phi)=1/\sqrt{2\pi}$，此时 r 处壳层的概率密度可用 $4\pi r^2\psi^2(r)$表示：

$$\mathrm{d}P=4\pi r^2\psi^2(r)\mathrm{d}r=4\pi r^2R^2(r)\Theta^2(\theta)\Phi^2(\phi)\mathrm{d}r$$

$$=4\pi r^2R^2(r)\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2\pi}\mathrm{d}r=R^2(r)r^2\mathrm{d}r=D(r)\mathrm{d}r$$

因此 $4\pi r^2\psi^2(r)$就是径向分布函数 $D(r)$。如果不是 s 轨道，就不能用 $4\pi r^2\psi^2(r)$来表示 $D(r)$。

[题 7] 求氢原子光谱中波长最短的谱线的波长值，这个波长值的能量有什么意义？

解 $\tilde{\nu}=\dfrac{1}{\lambda}=\tilde{R}(1/n_1^2-1/n_2^2)=10967758\left(\dfrac{1}{1^2}-\dfrac{1}{\infty^2}\right)$

$$\lambda=9.11\times10^{-8}\,\mathrm{m}=91.1\mathrm{nm}$$

此波长所对应的能量(leV 能量相对应的波长为 1239.8nm) E为：

$$\frac{1239.8}{91.1}=\frac{E}{1},\quad E=\frac{1239.8}{91.1}\mathrm{eV}=13.609\mathrm{eV}$$

此即基态氢原子电子的电离能。

[题 8] 什么是光谱项？什么是光谱支项？

解 将原子光谱的多重性 $2S+1$(S 为原子的总自旋量子数)标在表示原子总轨道角量子数 L 的左上角，所得符号 ^{2S+1}L 称为原

子光谱项。将原子总角量子数 J(J 的取值为 $L+S, L+S-1, \cdots, |L-S|$)标在光谱项右下角，则称为原子的光谱支项 ${}^{2S+1}L_J$。一个原子的一定的电子组态存在多个能级，相应就可以有多个原子光谱项。每个光谱项可有多个光谱支项，代表精细的能级。精细能级在外磁场中还可进一步分裂成 $2J+1$ 个量子态。

[题 9] 已知 H 原子的一个波函数

$\psi_{3d_{z^2}} = cr^2 e^{-\frac{1}{3a_0}}(3\cos^2\theta - 1)$，式中，$c$ 为常数；a_0 为玻尔半径。

(1) 求角度分布极大值的位置。

(2) 求电子云的节面位置，并指定节面的几何形状。

(3) 求电子云极大值的位置。

解 (1) 角度函数为 $Y(\theta,\phi) = Y(\theta) = c'(3\cos^2\theta - 1)$。令 $\frac{\mathrm{d}Y}{\mathrm{d}\theta}$=0，依 $\cos\theta$=0，得θ=90°；依 $\sin\theta$=0，得θ=0° 和θ=180°，故角度分布极大值在θ=0°，θ=90° 和θ=180° 处。

(2) 令 $\psi^2(r,\theta,\phi)$=0，得 $\cos\theta = \pm\sqrt{\frac{1}{3}}$，$\theta$=54°44′和$\theta$=125°16′。此外，当 r=0 及 $r=\infty$ 时，ψ^2=0。故节面位置为θ=54°44′及θ=125°16′的两圆锥面。

(3) $$\frac{\partial\psi^2}{\partial r} = c^2(3\cos^2\theta - 1)^2 \frac{\partial}{\partial r}\left(r^4 e^{-\frac{2r}{3a_0}}\right)$$

$$= c^2(3\cos^2\theta - 1)^2 e^{-\frac{2r}{3a_0}} - r^3\left(4 - \frac{2}{3a_0}r\right)$$

令 $\frac{\partial\psi^2}{\partial r} = 0$，得 $r = 6a_0$。显然，ψ^2 的极大值位置有三处：①在 $r = 6a_0$，θ=0° 处；②在 $r = 6a_0$，θ=180° 处；③在 $r = 6a_0$，θ= 90° 处，即在 xy 平面上以原点为圆心，半径为 $6a_0$ 的圆周上。

[题 10] 已知 H 原子 $\psi_{2s} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\left(2 - \frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}$，求 ψ_{2s} 波

函数径向分布极大值的半径和节点的半径是多少？概率密度极大值的半径是多少？

解 (1) ψ_{2s} 径向分布为：

$$r^2R^2=\left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\right)^2\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 r^2 e^{-\frac{2r}{2a_0}}$$

当 r^2R^2 取极大值时，有 $\frac{dr^2R^2}{dr}=0$，则

$$2\left(2r-\frac{r^2}{a_0}\right)\left(2-\frac{2r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{a_0}}+\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 r^2\left(-\frac{1}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{a_0}}=0$$

解得：$r=(3\pm\sqrt{5})a_0$ （r=0 或 $2a_0$ 舍去）

即 ψ_{1s} 径向分布极大值有两个，对应半径为

$r_1=(3-\sqrt{5})a_0=0.764a_0$，$r_2=(3+\sqrt{5})a_0=5.236a_0$

(2) 当 ψ_{2s} 在节点时，有 ψ_{2s}=0，则 $2-\frac{r}{a_0}=0$，$r=2a_0$

(3) 概率密度 $$|\psi_{2s}|^2=\left(\frac{1}{4}\sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}}\right)^2\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-\frac{r}{a_0}}$$

由 $\frac{d|\psi_{2s}|^2}{dr}=0$，得：

$$2\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\left(-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/a_0}-\frac{1}{a_0}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0}=0$$

因此 $$r=4a_0$$

[题 11] 已知氢原子基态波函数 $\psi_{1s}=Ce^{-r/a_0}$。

(1) 求归一化因子 C；

(2) 计算氢原子在 ψ_{1s} 状态时电子与原子核之间的距离的平均值。

解 (1) $\int|\psi_{1s}|^2 d\tau=\int Ce^{-r/a_0}\cdot ce^{-r/a_0}d\tau$

$$=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}C^2 e^{-2r/a_0}r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi$$

$$=C^2\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty}r^2 e^{-2r/a_0}\mathrm{d}r$$

$$=C^2(2\pi)(2)(\frac{2!}{(2/a_0)^{2+1}})=C^2\pi a_0^3=1$$

$$C=(\pi a_0^3)^{-1/2}$$

(2) $\bar{r}_{1s}=\int\psi_{1s}\hat{r}\psi_{1s}\mathrm{d}\tau$

$$=\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty}\frac{1}{\pi a_0^3}re^{-2r/a_0}r^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}r\mathrm{d}\phi$$

$$=\frac{1}{\pi a_0^3}\cdot 4\pi\int_0^{\infty}e^{-2r/a_0}r^3\mathrm{d}r=\frac{1}{\pi a_0^3}\cdot 4\pi\frac{6}{(2/a_0)^4}=\frac{3}{2}a_0$$

$$=0.793A^0$$

[题 12] 试证氢原子波函数中$\Theta_{0,0}(\theta)$和$\Theta_{1,0}(\theta)$相互正交。

证 $\Theta_{0,0}(\theta)=\frac{\sqrt{2}}{2}$， $\Theta_{1,0}(\theta)=\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta$

$$\int_0^{\pi}\Theta_{0,0}(\theta)\cdot\Theta_{1,0}(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta=\int_0^{\pi}\frac{\sqrt{2}}{2}\cdot\frac{\sqrt{6}}{2}\cos\theta\sin\theta\mathrm{d}\theta$$

$$=\frac{\sqrt{3}}{2}\int_0^{\pi}\cos\theta\mathrm{d}\theta=\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\theta\Big|_0^{\pi}=0$$

故$\Theta_{0,0}(\theta)$和$\Theta_{1,0}(\theta)$相互正交。

[题 13] 试证氢原子的ψ_{1s}和ψ_{2s}相互正交。

证 $\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}e^{-r/a_0}$

$$\psi_{2s}=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$$

$$\int_0^{\infty}\psi_{1s}\psi_{2s}\mathrm{d}\tau=\frac{1}{4\sqrt{2}\pi}\frac{1}{a_0^3}\int_0^{\infty}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{3r}{2a_0}}r^2\mathrm{d}r(4\pi)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2a_0^3}}\int_0^\infty\left(2r^2 e^{-\frac{3r}{2a_0}}-\frac{r_3}{a_0}e^{-\frac{3r}{2a_0}}\right)dr$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2a_0^3}}\left[\frac{4}{\left(\frac{3}{2a_0}\right)^3}-\frac{6}{a_0\left(\frac{3}{2a_0}\right)^4}\right]=0$$

$\int_0^\infty \psi_{1s}\psi_{2s}\mathrm{d}\tau=0$ 表明 ψ_{1s} 和 ψ_{2s} 相互正交。

[题 14] 氢原子基态波函数为 $\psi_{1s}=Ce^{-r/a_0}$，求归一化系数 C。并计算在 x, y, z 为 $a_0 \to a_0+\frac{1}{100}a_0$ 范围内电子出现的概率 P(在 Δx, Δy, Δz 小体积元内 ψ 可近视为常数)。

解 (1) $\int|\psi_{1s}|^2\mathrm{d}\tau=\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^\pi\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^\infty C^2 e^{-2r/a_0}r^2\mathrm{d}r$

$$=-2\pi C^2 a_0\int_0^\infty r^2\mathrm{d}e^{-2r/a_0}$$

$$=-2\pi C^2 a_0\left(r^2 e^{-2r/a_0}\Big|_0^\infty-\int_0^\infty 2re^{-2r/a_0}\mathrm{d}r\right)$$

$$=-2\pi C^2 a_0\left(re^{-2r/a_0}\Big|_0^\infty-\int_0^\infty e^{-2r/a_0}\mathrm{d}r\right)$$

$$=2\pi C^2 a_0^2\left(-\frac{a_0}{2}\right)e^{-2r/a_0}\Big|_0^\infty=\pi C^2 a_0^3=1$$

$$C=1/\sqrt{\pi a_0^3}$$

(2) $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}=\sqrt{3}a_0$，$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-r/a_0}=\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}e^{-\sqrt{3}}$

$$P=\iiint_{a_0}^{a_0+a_0/100}|\psi_{1s}|^2\mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z$$

$$=\frac{1}{\pi a_0^3}e^{-2\sqrt{3}}\int_{a_0}^{a_0+a_0/100}\mathrm{d}x\int_{a_0}^{a_0+a_0/100}\mathrm{d}y\int_{a_0}^{a_0+a_0/100}\mathrm{d}z$$

$$=\frac{1}{\pi a_0^3}e^{-2\sqrt{3}}\left(\frac{a_0}{100}\right)^3=\frac{e^{-2\sqrt{3}}}{100^3\pi}=9.96\times10^{-9}$$

析 注意：①利用 $\int_0^{\infty}\left|\psi_{1s}\right|^2=1$ 求归一化系数 C；②积分过程反复用到分步积分法；③用到数学公式 $\lim\limits_{x\to\infty}\dfrac{x^n}{e^{\lambda x}}=0\ (n>0,\ \lambda>0)$。

[题 15] 已知氢原子 $\psi_{1s}=\sqrt{\dfrac{1}{\pi a_0^3}}\ e^{-\frac{r}{a_0}}$，求此状态电子出现在半径 $r=a_0$ 的圆球内的概率是多少？

解
$$P=\int_0^{a_0}\left|\psi_{1s}\right|^2\cdot 4\pi r^2\mathrm{d}r=\int_0^{a_0}\frac{1}{\pi a_0^3}e^{-\frac{2r}{a_0}}\cdot 4\pi r^2\mathrm{d}r$$
$$=\frac{4}{a_0^3}\int_0^{a_0}r^2e^{-\frac{2r}{a_0}}\mathrm{d}r=\frac{4}{a_0^3}\cdot\left(-\frac{a_0}{2}\right)\left(r^2e^{-\frac{2r}{a_0}}\Big|_0^{a_0}-\int_0^{a_0}e^{-\frac{2r}{a_0}}\cdot 2r\mathrm{d}r\right)$$
$$=-\frac{2}{a_0^2}\left(a_0^2e^{-\frac{2a_0}{a_0}}+2\cdot\frac{a_0}{2}\int_0^{a_0}r\mathrm{d}e^{-\frac{2r}{a_0}}\right)$$
$$=-\frac{2}{a_0^2}\left[a_0^2e^{-2}+a_0\left(re^{-\frac{2r}{a_0}}\Big|_0^{a_0}\ \int_0^{a_0}e^{-\frac{2r}{a_0}}\mathrm{d}r\right)\right]$$
$$=-2e^{-2}-2\left(a_0e^{-2}+\frac{a_0}{2}e^{-\frac{2r}{a_0}}\Big|_0^{a_0}\right)\frac{1}{a_0}=1-5e^{-2}=32.3\%$$

[题 16] 写出 Li 原子在中心力场近似下的薛定谔方程，并计算第一电离能。

解
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_i^2-\frac{(3-\sigma_i)e^2}{r_i}\right]\psi(\bar{r}_i)=E_i\psi(\bar{r}_i),\ (\mu\approx m_e)$$
$$\sigma_{2s}=2\times 0.85=1.7$$
$$I_1=13.6\times\frac{(3-1.7)^2}{2^2}\mathrm{eV}=5.75\mathrm{eV}$$

[题 17] Na 原子光谱的钠 D 线是由 $3p$ 到 $3s$ 间的跃迁产生的，在无外磁场时该 D 线分裂为几条谱线？这些谱线是由怎样

的跃迁产生的？

解 分裂为两条谱线，分裂谱线的跃迁情况如图 16-3 所示。

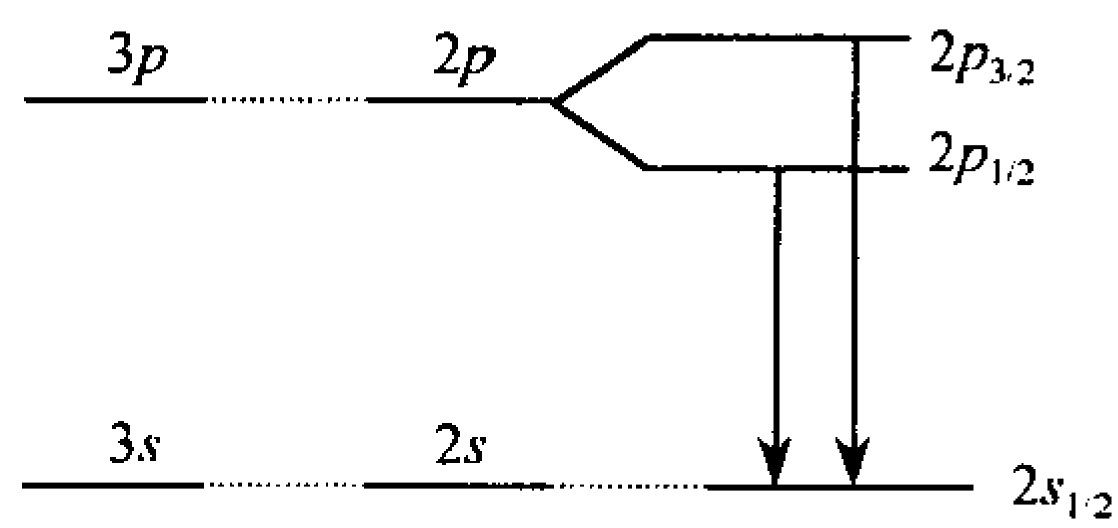


图 16-3

[题 18] 对于 O_2，O^+_2 和 O^-_2 等分子或离子，指出其键能大小的顺序并说明理由。

解 O_2，O_2^+和 O_2^-的电子构型分别为：

$O_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1]$

$O_2^+[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1]$

$O_2^-[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^1]$

键能大小：$O^+_2>O_2>O^-_2$

三种粒子的电子构型相同之处是都有$(\sigma_{2p})^2$成键电子。不同之处是 O^+_2 有四个成键π电子，一个反键π电子，相互抵消后相当于有三个成键π电子；O_2 有四个成键π电子，两个反键π电子，相互抵消后还有两个成键π电子；O^-_2 有四个成键π电子，三个反键π电子，故抵消后相当于有一个成键π电子。由此可见 O^+_2 最稳定，O_2 次之，O^-_2 最不稳定，因此 O^+_2 键能最大，O_2 次之，O^-_2 键能最小。

[题 19] 定域分子轨道和离域分子轨道的联系和区别是什么？

解 离域分子轨道是由组成分子的所有原子中对称性匹配的原子轨道组合而成，跨越整个分子。定域分子轨道是将离域轨道重新划分为能直接反映出化学键的分子轨道，这些轨道集中在某些原子对处，可视为相邻两原子的原子轨道组成的分子轨道。对

同一分子，离域轨道和定域轨道通过线性变换相联系。

[题 20] 试比较 ROH、C_6H_5OH、RCOOH 的酸性，并给予理论解释。

解 酸性由大到小排序为：RCOOH>C_6H_5OH>ROH

在 ROH 分子中无大Π键，C 与 H 之间电子密度较高，H 不易离解，酸性很弱；在 C_6H_5OH 分子中，Π_7^8使 O 与 H 之间电子向苯环离域，减小了O—H间的电子密度，故 H 较易离去，显一定酸性；在 CH_3COOH 分子中，有Π_3^4，且存在羰基的诱导效应，使 OH 间电子密度大大减小，H 易离去，故 CH_3COOH 有较强酸性。

[题 21] 推出钠原子和氟原子基态的原子光谱项和光谱支项。

解 因钠原子基态为 $Na(1s^22s^22p^63s^1)$，内层轨道电子全充满，故只要考虑未充满的外层轨道中的电子 $3s^1$: $L=0$, $S=1/2$, $J=1/2$

原子光谱项为 ^2S；光谱支项为 $^2S_{1/2}$。

氟原子基态为 $F(2p^5)$，由于 3 个 p 轨道中有 2 个充满电子，所以其光谱项和光谱支项与(p^1)组态是相同的：$L=1$，$S=1/2$，$J=3/2$，$J=1/2$。

原子光谱项为 ^2P：光谱支项为 $^2P_{3/2}$ 和 $^2P_{1/2}$。

[题 22] 利用变分函数$\psi=x(x-a)$，求一维势箱(边长为 a)中运动粒子基态能量的近似值。

解 $$E=\frac{\int\psi^*\hat{H}\psi\mathrm{d}\tau}{\int\psi^*\psi\mathrm{d}\tau}=\frac{\int_0^a x(x-a)\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}\right)x(x-a)\mathrm{d}x}{\int_0^a x(x-a)\cdot x(x-a)\mathrm{d}x}$$

$$=\frac{\hbar^2a^3/(6m)}{a^5/30}=\frac{5h^2}{4\pi^2ma^2}$$

[题 23] 重叠积分 $S_{ab}=\mathrm{e}^{-R/a_0}(1+\frac{R}{a_0}+\frac{R^2}{3a_0^2})$，式中，$a_0=$

52.9pm，分别写出 H^+_2 和 H_2 的平衡核间距处的 S_{ab} 值。已知 H^+_2 的 R_e=106pm，H_2 的 R_e=74pm。

解 因 H^+_2 的 R_e=106pm，所以

$$S_{ab}=\mathrm{e}^{-106/52.9}\left[1+\frac{106}{52.9}+\frac{1}{3}\left(\frac{106}{52.9}\right)^2\right]=0.585$$

又 H_2 的 R_e=74pm，所以

$$S_{ab}=\mathrm{e}^{-74/52.9}\left[1+\frac{74}{52.9}+\frac{1}{3}\left(\frac{74}{52.9}\right)^2\right]=0.753$$

[题 24] 若某函数的线性组合形式为 $\psi=c_1(\psi_1+C_2/C_1\cdot\psi_2)$，利用归一化条件试求当 $C_1=C_2$ 时，$C_1=(S_{11}+2S_{12}+S_{22})^{-1/2}$。

解 当 $C_1=C_2$ 时，$\psi=C_1(\psi_1+\psi_2)$

$$\int\psi^2\mathrm{d}\tau=C_1^2\int(\psi_1+\psi_2)^2\mathrm{d}\tau$$

$$=C_1^2\left(\int\psi_1^2\mathrm{d}\tau+2\int\psi_1\psi_2\mathrm{d}\tau+\int\psi_2^2\mathrm{d}\tau\right)$$

$$=C_1^2(S_{11}+2S_{12}+S_{22})=1$$

$$C_1=(S_{11}+2S_{12}+S_{22})^{-1/2}$$

[题 25] 试用 HMO 法处理丙烯基 $CH_2{=\!=}CH{-\!-}CH_2$，求出其能级(以 α 和 $\beta=H_{12}$ 表示)和分子轨道。

解 $\Phi=\sum_{i=1}^{3}C_i\phi_i$

$$E=\frac{\int\phi H\phi\mathrm{d}\tau}{\int\phi\phi\mathrm{d}\tau}=\frac{\int\sum_{i=1}^{3}C_i\phi_i\hat{H}\sum_{i=1}^{3}C_i\phi_i\mathrm{d}\tau}{\int(\sum_{i=1}^{3}C_i\phi_i)(\sum_{i=1}^{3}C_i\phi_i)\mathrm{d}\tau}=\frac{\sum_i\sum_j C_iC_jH_{ij}}{\sum_i\sum_j C_iC_jS_{ij}}$$

式中，$H_{ij}=\int\phi_i\hat{H}\phi_j\mathrm{d}\tau$，$S_{ij}=\int\phi_i\phi_j\mathrm{d}\tau$

采用 Huckel 近似后得：

$$E(C_1^2+C_2^2+C_3^2)=(C_1^2+C_2^2+C_3^2)\alpha+2(C_1C_2+C_2C_3)\beta$$

令 $\dfrac{\partial E}{\partial C_i}=0\ (i=1,2,3)$，得久期方程：

$$\begin{cases}(\alpha-E)C_1+\beta C_2=0\\ \beta C_1+(\alpha-E)C_2+\beta C_3=0\\ \beta C_2+(\alpha-E)C_3=0\end{cases}$$

令 $x=\dfrac{\alpha-E}{\beta}$，得久期行列式方程：

$$\begin{vmatrix}x & 1 & 0\\ 1 & x & 1\\ 0 & 1 & x\end{vmatrix}=0$$

因此，$x_1=0, x_2=\sqrt{2}, x_3=-\sqrt{2}$，故

$$\begin{cases}E_1=\alpha\\ E_2=\alpha-\sqrt{2}\beta\\ E_3=\alpha+\sqrt{2}\beta\end{cases}$$

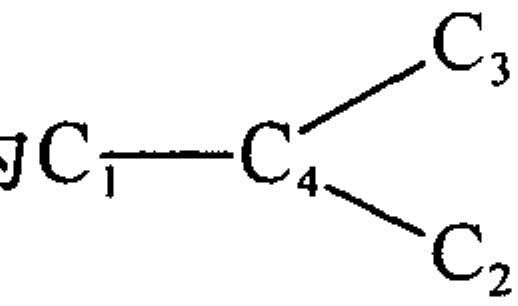
久期方程变形为：

$$\begin{cases}xC_1+C_2=0\\ C_1+xC_2+C_3=0\\ C_2+xC_3=0\end{cases}\quad 且\ C_1^2+C_2^2+C_3^2=1$$

将 $x_1=0, x_2=\sqrt{2}, x_3=-\sqrt{2}$ 代入,得到三个离域分子轨道：

$$\begin{cases}\psi_1=\dfrac{\sqrt{2}}{2}\phi_1-\dfrac{\sqrt{2}}{2}\phi_3\\ \psi_2=\dfrac{1}{2}\phi_1-\dfrac{\sqrt{2}}{2}\phi_2+\dfrac{1}{2}\phi_3\\ \psi_3=\dfrac{1}{2}\phi_1+\dfrac{\sqrt{2}}{2}\phi_2+\dfrac{1}{2}\phi_3\end{cases}$$

[题 26] 求解$(CH_2)_3C$ 分子π电子的久期行列式方程，并计算能级。

解 (1) $(CH_2)_3C$ 的结构简式为，分子中每个 C 原子有一个 p 轨道垂直于四个 C 原子组成的平面，能有效重叠。久期行列式方程为：

$$\begin{vmatrix} x & 0 & 0 & 1 \\ 0 & x & 0 & 1 \\ 0 & 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

展开得：

$$x^4 - 2x^2 - x^2 = x^2(x^2 - 3) = 0$$

故

$$\begin{cases} x_2 = x_3 = 0 \\ x_1 = -\sqrt{3} \qquad (x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}) \\ x_4 = \sqrt{3} \end{cases}$$

四个能级分别为：

$$\begin{cases} E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta \\ E_2 = E_3 = \alpha \\ E_4 = \alpha - \sqrt{3}\beta \end{cases}$$

[题 27] 写出己三烯的久期方程和久期行列式方程。

解 己三烯的久期方程为：

$$\begin{cases} (\alpha - E)C_1 + \beta C_2 = 0 \\ \beta C_1 + (\alpha - E)C_2 + \beta C_3 = 0 \\ \beta C_2 + (\alpha - E)C_3 + \beta C_4 = 0 \\ \beta C_3 + (\alpha - E)C_4 + \beta C_5 = 0 \\ \beta C_4 + (\alpha - E)C_5 + \beta C_6 = 0 \\ \beta C_5 + (\alpha - E)C_6 = 0 \end{cases}$$

久期行列式方程如下($x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}$)：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

[题 28] 计算 CO 分子在体积 $V=10^{-3}\text{m}^3$ 中运动时，处于基态与第一激发态时的平动能及其能级间隔ΔE。

解 CO 的质量

$$m = (28\times10^{-3}/6.023\times10^{23})\text{kg} \approx 5\times10^{-26}\text{kg}$$

对于基态，$n_x=1$，$n_y=1$，$n_z=1$，则有：

$$E_1 = \frac{3h^2}{8mV^{2/3}} = \frac{3\times(6.626\times10^{-34})^2}{8\times5\times10^{-26}\times(10^{-3})^{2/3}}\text{J} = 3.29\times10^{-40}\text{J}$$

$$E_2 = \frac{6h^2}{8mV^{2/3}} = \frac{6\times(6.626\times10^{-34})^2}{8\times5\times10^{-26}\times(10^{-3})^{2/3}}\text{J} = 6.58\times10^{-40}\text{J}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = (6.58-3.29)\times10^{-40}\text{J} = 3.29\times10^{-40}\text{J}$$

习 题 精 粹

1. 已知氢原子基态波函数$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\cdot \text{e}^{-r/a_0}$，$a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$，试用氢原子的哈密顿算符计算氢原子的基态能量。

2. 已知单电子原子轨道波函数为$\psi = Nf(r)(3\cos^2\theta-1)$，求该轨道角动量本征值$|M|$。

3. 通过计算说明，H 原子 $2s$ 和 $2p$ 轨道上的电子，哪一个离核较远？

4. 求算氢原子 $1s$ 电子出现在 r=50pm 球内的概率。

5. 设氢原子的一个可能状态为$\psi = (C_1 + C_2 r)\text{e}^{-C_3 r}$，试确定

状态函数ψ_{2s}中的系数C_1，C_2和C_3，并计算能量E_{2s}。

6．写出C原子$1s^22s^22p^13p^1$组态的原子光谱项和光谱支项。

7．用休克尔近似方法(HMO)处理环丁二烯，求出其能级和分子轨道。

8．写出环戊二烯基和富烯的久期行列式。

9．写出Cl_2，O^+_2，HCl的分子轨道表示式，分别说明它们的磁性。

10．从离域Π键的形成解释邻二甲苯不会出现异构体的事实。

习题精粹解答

1．氢原子的哈密顿算符为：

$$\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta})+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]-\frac{e^2}{r}$$

因为ψ_{1s}不含角度部分，故$\hat{H}$作用于ψ_{1s}，只与r有关，使得氢原子薛定谔方程有如下形式：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r})-\frac{e^2}{r})\right]\psi_{ns}=E_{ns}\psi_{ns}$$

将$\psi_{1s}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}(\frac{1}{a_0})^{3/2}\cdot e^{-r/a_0}$代入上式，可求得

$$\hat{H}\psi_{1s}=-\frac{e^2}{2a_0}\psi_{1s}=-13.6\psi_{1s}$$

即氢原子基态能量　　$E_{1s}=-13.6\text{eV}$

2．　$\hat{M}^2\psi=M^2\psi$

$$-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)Nf(r)(3\cos^2\theta-1)$$

$$=-\hbar^2Nf(r)\cdot6\cdot\frac{1}{\sin\theta}\left(-\sin^3\theta+2\sin\theta\cos^2\theta\right)$$

$$=6\hbar^2 Nf(r)(3\cos^2\theta-1)=6\hbar^2\psi$$

故　$M=\sqrt{6}\hbar$，角量子数 $l=2$

3．$\bar{r}=\int\psi\hat{r}\psi\mathrm{d}\tau$

$$=\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\infty} rR^2(r)Y^2(\theta,\phi)r^2\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi$$

角度部分是归一化的，故

$$\bar{r}=\int_0^{\infty} r^3R^2(r)\mathrm{d}r$$

$$\bar{r}_{2s}=\int_0^{\infty} r^3\left[\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}\right]^2\mathrm{d}r=6a_0$$

$$\bar{r}_{2p}=\int_0^{\infty} r^3\left[\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{r}{a_0}\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}\right]^2\mathrm{d}r=5a_0$$

4．$P=\int|\psi|^2\mathrm{d}\tau=\int_0^{50}R^2r^2\mathrm{d}r\int_0^{\pi}\Theta^2(\theta)\sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\Phi^2(\phi)\mathrm{d}\phi$

$$=\int_0^{50}R^2r^2\mathrm{d}r=\int_0^{50}4\pi r^2\left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\mathrm{e}^{-r/a_0}\right)^2\mathrm{d}r$$

$$=\frac{4}{a_0^3}\int_0^{50}r^2\mathrm{e}^{-2r/a_0}\mathrm{d}r=0.294$$

5．令 $C=C_2/C_1$，$\psi_{2s}=C_1(1+Cr)\mathrm{e}^{-C_3r}$

依
$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\psi}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{8\pi^2m}{h^2}\left(E+\frac{e^2}{r}\right)\psi=0 \qquad (1)$$

求出(1)式中左边第一项后，代入(1)式可得一表达式，令其中同一 r 次方的系数之和为零，得到：

$$\frac{8\pi^2m}{h^2}E+\frac{8\pi^2me^2}{h^2}C-4CC_3+C_3^2=0 \qquad (2)$$

$$\frac{8\pi me^2}{h^2}+2C-2C_3=0 \qquad (3)$$

$$\frac{8\pi^2 m}{h^2}EC + CC_3^2 = 0 \tag{4}$$

将(4)式中的 C_3^2 解出后代入(2)式，可求得：

$$C_3 = \frac{1}{2a_0} \quad (a_0 = h^2/4\pi^2 me) \tag{5}$$

将 C_3 代入(4)式可以得到能量

$$E = -\pi^2 me^4/(2h^2)$$

将 C_3 代入(3)中，可以得到 $C = -\frac{1}{20a_0}$，于是

$$\psi_{2s} = C_1\left(1 - \frac{1}{2a_0}r\right)\mathrm{e}^{-r/(2a_0)}$$

利用归一化条件可求出 C_1：

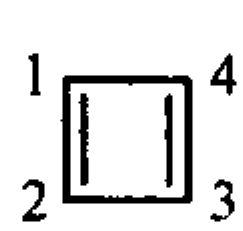
令 $$\int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} C_1^2\left(1 - \frac{1}{2a_0}r\right)^2 \mathrm{e}^{-r/a_0} r^2 \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \mathrm{d}r = 1$$

即 $$8\pi a_0^3 C_1^2 = 1\text{，}C_1 = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}$$

故 $$\psi_{2s} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{3/2}\left(1 - \frac{1}{2a_0}r\right)\mathrm{e}^{-\frac{r}{2a_0}}$$

6．碳原子激发态为 $C(1s^2 2s^2 2p^1 3p^1)$: $L=2$，1，0；$S=0$，1

原子光谱项	光谱支项
$^3D(J=3, 2, 1)$	$^3D_3$，$^3D_2$，$^3D_1$
$^1D(J=2)$	$^1D_2$
$^3P(J=2, 1, 0)$	$^3P_2$，$^3P_1$，$^3P_0$
$^1P(J=1)$	$^1P_1$
$^3S(J=1)$	$^3S_1$
$^1S(J=0)$	$^1S_0$

7．(1) 环丁二烯的结构式可表示为 

，据此可直接写

出其久期行列式方程：

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix}=0$$

令 $x=\dfrac{\alpha-E}{\beta}$，得到：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}=0$$

展开得： $x^2(x^2-4)=0$

故 $x_1=2, x_2=0, x_3=0, x_4=-2$

相应的四个能级为： $E_1=\alpha-2\beta,\ E_2=\alpha,\ E_3=\alpha,\ E_4=\alpha+2\beta$

(2) 设 $\psi=C_1\phi_1+C_2\phi_2+C_3\phi_3+C_4\phi_4$，则久期方程为：

$$\begin{cases} C_1X+C_2+C_4=0 \\ C_1+C_2X+C_3=0 \\ C_2+C_3X+C_4=0 \\ C_1+C_3+C_4X=0 \end{cases}$$

将 $x_1=2$ 代入得：

$$\begin{cases} 2C_1+C_2+C_4=0 \\ C_1+2C_2+C_3=0 \\ C_2+2C_3+C_4=0 \\ C_1+C_3+2C_4=0 \end{cases}$$

解方程组可得 $C_1=C_3$，$C_2=C_4=-C_1$。又 $C_1^2+C_2^2+C_3^2+C_4^2=1$，则有：

$$C_1=\frac{1}{2},\quad C_2=-\frac{1}{2},\quad C_3=\frac{1}{2},\quad C_4=-\frac{1}{2}$$

故 $$\psi_1=\frac{1}{2}(\phi_1-\phi_2+\phi_3-\phi_4)$$

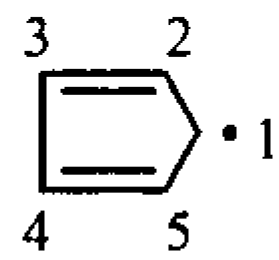
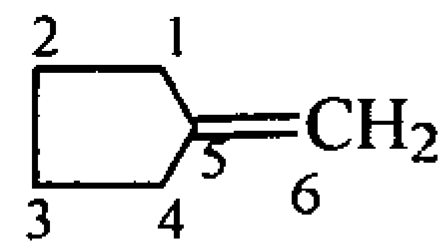
将 $x_2=x_3=0$、$x_4=-2$ 分别代入久期方程，类似地可求得：

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4)$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4)$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$$

8. (1) 环戊二烯基和富烯的结构式可分别表示为：

 和 

其久期行列式分别为$\left(x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}\right)$：

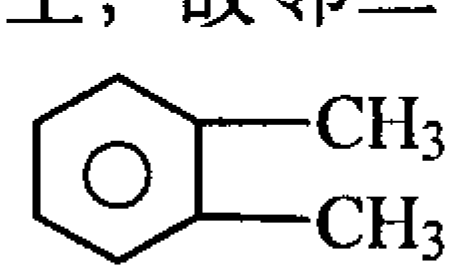
$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \quad 和 \quad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

注：将分子结构式中 C 原子编号，按“自身为X，相邻为 1，间隔为零”的原则循环，即可写出行列式。

9.　$Cl_2[KKLL(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3p_x})^2(\pi_{3p_y})^2(\pi_{3p_z})^2(\pi_{3p_y}^*)^2(\pi_{3p_z}^*)^2]$，$Cl_2$为反磁性。

$O_2^+[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2px})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1]$，$O_2^+$为顺磁性。

$HCl[(1\sigma)^2(2\sigma)^2(3\sigma)^2(4\sigma)^2(5\sigma)^2(1\pi)^4(2\pi)^4]$，HCl为反磁性。

10. 因为邻二甲苯的苯环形成了离域大Π键，且二个甲基之间的空间位阻使得分子内旋转不易发生，故邻二甲苯只有一种结构，没有异构体。邻二甲苯的结构为 。

邻二甲苯

第三篇　综合篇

第十七章　物理化学试题

物理化学试题(上学期)(1)

一、选择题（共 24 分）

1. 一可逆热机与另一不可逆热机在其它条件相同时，燃烧等量的燃料，则可逆热机拖动的列车运行的速度(　　)。

A. 较快　　B. 较慢　　C. 一样　　D. 不一定

2. 下述说法正确的是(　　)。

A. 水的标准摩尔生成焓即是氧气的标准摩尔燃烧焓

B. 水蒸气的标准摩尔生成焓即是氧气的标准摩尔燃烧焓

C. 水的标准摩尔生成焓即是氢气的标准摩尔燃烧焓

D. 水蒸气的标准摩尔生成焓即是氢气的标准摩尔燃烧焓

3. 离子的标准摩尔生成焓取 H^+的标准摩尔生成焓为零。在此规定下，$H_2(g)$的标准摩尔生成焓(　　)。

A. 为零　　B. 大于零　　C. 小于零　　D. 不定

4. 理想气体在等温条件下，经恒外压压缩至稳定，此变化中的系统熵变$\Delta S_{系}$及环境熵变$\Delta S_{环}$应为(　　)。

A. $\Delta S_{系}>0$，$\Delta S_{环}<0$　　B. $\Delta S_{系}<0$，$\Delta S_{环}>0$

C. $\Delta S_{系}>0$，$\Delta S_{环}=0$　　D. $\Delta S_{系}<0$，$\Delta S_{环}=0$

5. 在 300K 时，2mol 某理想气体的吉布斯函数 G 与亥姆霍兹函数 A 的差值为(　　)。

A. $G-A=1.247\ \text{kJ}$　　B. $G-A=2.494\ \text{kJ}$

C. $G-A=4.988\ \text{kJ}$　　D. $G-A=9.977\ \text{kJ}$

6. 关于偏摩尔量，下面的叙述中不正确的是(　　)。

A. 偏摩尔量的数值可以是正数、负数和零

B. 溶液中每种广度性质都有偏摩尔量且都不等于其摩尔量

C. 除偏摩尔吉布斯函数外，其它偏摩尔量都不等于化学势

D. 溶液各组分的偏摩尔量之间符合吉布斯-杜亥姆关系式

7. 将固体 $NH_4HCO_3(s)$放入真空容器中，恒温到 400K，$NH_4HCO_3(s)$按下式分解并达到平衡：$NH_4HCO_3(s) \Longrightarrow NH_3(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$，系统的组分数 C 和自由度数 f 分别为(　　)。

A. $C=2$，$f=1$　　B. $C=2$，$f=2$

C. $C=1$，$f^*=0$　　D. $C=3$，$f=2$

8. $FeCl_3$ 和 H_2O 能形成 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$，$2FeCl_3 \cdot 7H_2O$，$2FeCl_3 \cdot 5H_2O$，$FeCl_3 \cdot 2H_2O$ 四种水合物，则该系统的独立组分数 C 和在恒压下最多可能平衡共存的相数Φ分别为(　　)。

A. $C=3$，$\Phi=4$　　B. $C=2$，$\Phi=4$

C. $C=2$，$\Phi=3$　　D. $C=3$，$\Phi=5$

9. 设 373K 时，液体 A 的饱和蒸气压为 133.3kPa，液体 B 的为 66.66kPa，则：

(1) 若 A 和 B 形成理想液体混合物，当 A 在溶液中的物质的量分数为 0.5 时，在气相中的物质的量分数为(　　)；

A. $\frac{2}{3}$　　B. $\frac{1}{2}$　　C. $\frac{1}{3}$　　D. 1

(2) 若 A 和 B 完全不互溶，当由 2mol A 和 3mol B 在恒温下构成双液系统时，系统的总蒸气压为(　　)kPa。

A. 66.66　　B. 133.3　　C. 200.0　　D. 466.6

10. 445°C 时，$Ag_2O(s)$的分解压力为 20974kPa，则此时分解反应 $Ag_2O(s) \Longrightarrow 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为(　　) $kJ \cdot mol^{-1}$。

A. 14.387　　B. 15.92　　C. −15.92　　D. −31.83

11. 300K 时，某分子的基态能量是 6.21×10^{-21} J，其玻耳兹曼因子为(　　)。

A. 1.5　　B. −1.5　　C. 0.223　　D. 4.48

12. PCl_5的分解反应$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$在473K达到平衡时，$PCl_5(g)$有48.5%分解，在573K达到平衡时，有97%分解，则此反应为(　　)。

A. 放热反应　　B. 既不放热也不吸热

C. 吸热反应　　D. 这两个温度下的平衡常数相等

二、填空题（共16分）

1. 理想气体等温向真空膨胀，体积由V_1变到V_2，其ΔU_____，ΔS______________。

2. 实际气体绝热自由膨胀，其ΔU____0，ΔS_____0。

3. 在______、______、______的条件下，系统的自发变化总是朝着吉布斯函数______的方向进行的，直到系统达到平衡。

4. I_2分子的振动能级间隔为0.43×10^{-20}J，在25°C时，某一能级与其较低能级上分子数的比值$(N_{i+1}/N_i)=$ _________。

5. 2mol氢气由$20p^\ominus$、300K进行等温膨胀，终态压力为$p^\ominus$。已知终态的逸度与始态的逸度之比(f_2/f_1)=0.05058，则终态与始态的化学势之差值为_________。

6. 对于渗透平衡系统，相律的形式应写成______________。

7. 已知反应$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$的平衡常数$K_1$；反应$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$的平衡常数为$K_2$；反应$2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$的平衡常数为$K_3$；则$K_3$与$K_1$、$K_2$的关系为_________。

8. 设理想气体反应$A(g) + B(g) \rightleftharpoons 3C(g)$达化学平衡，在等温下维持系统总压不变，向系统中加入惰性气体，平衡____移动；若将气体置于钢筒内加入惰性气体后，则平衡____移动。

三、计算题（共40分）

1. (5分) 棕榈酸氧化反应：$CH_3(CH_2)_{14}COOH(s) + 24O_2(g) \rightleftharpoons 17CO_2(g)+16H_2O(l)$在298K时的$\Delta_r H_m^\ominus$为−9958 kJ·mol^{-1}。

计算：(1) 298K 时的$\Delta_r U_m^\ominus$；(2) 在上述条件下 1mol 棕榈酸氧化时所做的功。

2. (10 分) 2mol 某液态物质在温度为其正常沸点 T 下，向真空容器蒸发为同温同压下的气态物质(视为理想气体)，设该物质的标准摩尔蒸发焓为ΔH，计算该过程的$\Delta S_{隔}$。

3. (5 分) 计算在 64°C 时相变

CH_3OH(l，101325Pa) ⟶ CH_3OH(g，0.5 × 101325Pa)

的ΔH_m、ΔG_m。已知 CH_3OH(l)在正常沸点(64°C)时的摩尔蒸发焓为 349 kJ · mol^{-1}，设 CH_3OH(g)为理想气体。

4. (5 分) 设某一新合成的有机化合物(B)，其中含碳 63.2%，氢 8.8%，其余的是氧(均为质量分数)。今将该化合物溶于樟脑(A)中，凝固点比纯樟脑低 15.3K。求 B 的摩尔质量及其化学式。已知樟脑为溶剂时，K_f = 40K · kg · mol^{-1}。

5. (5 分) CO_2 固体在 188K 下的蒸气压为 58.5kPa，而在 198K 下的蒸气压为 135kPa，试估算其摩尔升华焓$\Delta_{sub}H_m$及在 101325Pa 下的升华温度。

6. (10 分) CO_2 在高温时按下式分解：$2CO_2 \longrightarrow 2CO + O_2$，在 101325Pa 的压力下，1000K 时解离度为 2.0 × 10^{-7}，1400K 时为 1.27 × 10^{-4}，设在该温度范围内摩尔反应焓不随温度而改变，则在 1000K 时反应的 $\Delta_r G_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 各为多少?

四、问答题（共 20 分）

1. (5 分) 对于理想气体，试证明：$(\partial A_m/\partial T)_p = -(S_m + R)$。

2. (5 分) 理想气体的分子配分函数的形式为 $q = Vf(T)$，试导出理想气体的状态方程。

3. (10 分) 假设组分 A 和 B 能够形成一个化合物 A_2B，A 的熔点比 B 的低，且没有相合熔点。试画出该系统定压下的温度-组成示意图。

参 考 解 答

一、选择题

1. B　2. C　3. A　4. B　5. C　6. B　7. C　8. C

9. (1)A　(2)C　10. C　11. C　12. C

二、填空题

1. $=0$；　$=nR\ln(V_2/V_1)$
2. $=$；　$>$
3. 等温；　等压；　封闭系统不做其它功；　减少
4. 0.325
5. $-7.443\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
6. $f=C-\Phi+3$
7. $K_3=(K_1/K_2)^2$
8. 向右；　不

三、计算题

1. (1)　$$\Delta_r U_m^\ominus=\Delta_r H_m^\ominus-\Delta n(RT)=-9941\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

　(2)　$$W=\Delta n(RT)=-17.3\ \text{kJ}$$

2. 因　$$\Delta S_{系}=\frac{\Delta H}{T},\quad \Delta S_{环}=-\frac{\Delta U}{T}$$

　故　$$\Delta S_{隔}=\frac{\Delta H}{T}-\frac{\Delta U}{T}=\frac{\Delta H}{T}-\frac{\Delta H}{T}+\frac{\Delta(pV)}{T}\approx\frac{p(\text{g})V}{T}$$

$$=nR=16.63\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

3. 在 64°C 下设计过程如下：

CH_3OH(l，101325Pa) ⟶ CH_3OH(g，0.5×101325Pa)

I：CH_3OH(l，101325Pa) ⟶ CH_3OH(g，101325Pa)

II：CH_3OH(g，101325Pa) ⟶ CH_3OH(g，0.5×101325Pa)

　则　$$\Delta H_m=\Delta H_{\text{I}}+\Delta H_{\text{II}}=\Delta H_{\text{I}}=349\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m=\Delta G_{\text{I}}+\Delta G_{\text{II}}=\Delta G_{\text{II}}=nRT\ln(p_2/p_1)=-1942\ \text{J}$$

4. 因　$$\Delta T_f=K_f m_B=(K_f W_B)/(M_B W_A)$$

　故　$$M_B=(K_f W_B)/(\Delta T_f W_A)=0.228\ \text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$$

又 $N(C) = M_r(B)w_B / A_r(C) = (0.228 \times 0.632) / 0.012 = 12$

同理 $N(O) = 4$， $N(H) = 20$

该有机化合物化学式为：$C_{12}H_{20}O_4$

5. 因

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{sub}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

故

$$\Delta_{sub}H_m = 25880\ J \cdot mol^{-1}, \quad T = 194.5K$$

6. 设解离度为α，则各物质的量分别为

$$\begin{array}{ccccc} 2CO_2 & \longrightarrow & 2CO & + & O_2 \\ (1-\alpha)\ mol & & \alpha\ mol & & (1/2)\ \alpha\ mol \end{array}$$

总物质的量为

$$n = \sum n(B) = \left(1 + \frac{1}{2}\alpha\right) mol$$

1000K 时，

$$x(CO) = \frac{n(CO)}{n} = 2.0 \times 10^{-7}$$

同理

$$x(O_2) = 2.0 \times 10^{-7},\ x(CO_2) \approx 1$$

又

$$p(CO) = x(CO) \times p = 2.0 \times 101325 \times 10^{-7} Pa$$

同理

$$p(O_2) = 1.0 \times 101325 \times 10^{-7} Pa,\ p(CO_2) \approx 101325 Pa$$

则

$$K^{\Theta}(1000K) = 4.0 \times 10^{-21}$$

同样方法可得

$$K^{\Theta}(1400K) = 1.0 \times 10^{-12}$$

由

$$\ln\frac{K^{\Theta}(T_2)}{K^{\Theta}(T_1)} = \frac{\Delta_r H_m^{\Theta}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

得

$$\Delta_r H_m^{\Theta} = 563\ kJ \cdot mol^{-1}$$

故

$$\Delta_r G_m^{\Theta}(1000K) = -RT\ln K^{\Theta}(1000K) = 390\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^{\Theta}(1000K) = \frac{\Delta_r H_m^{\Theta}(1000K) - \Delta_r G_m^{\Theta}(1000K)}{T}$$

$$= 173 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

四、问答题

1. 证：因 $dA = -SdT - pdV$

故

$$(\partial A_m / \partial T)_p = -S_m - p(\partial V_m / \partial T)_p$$

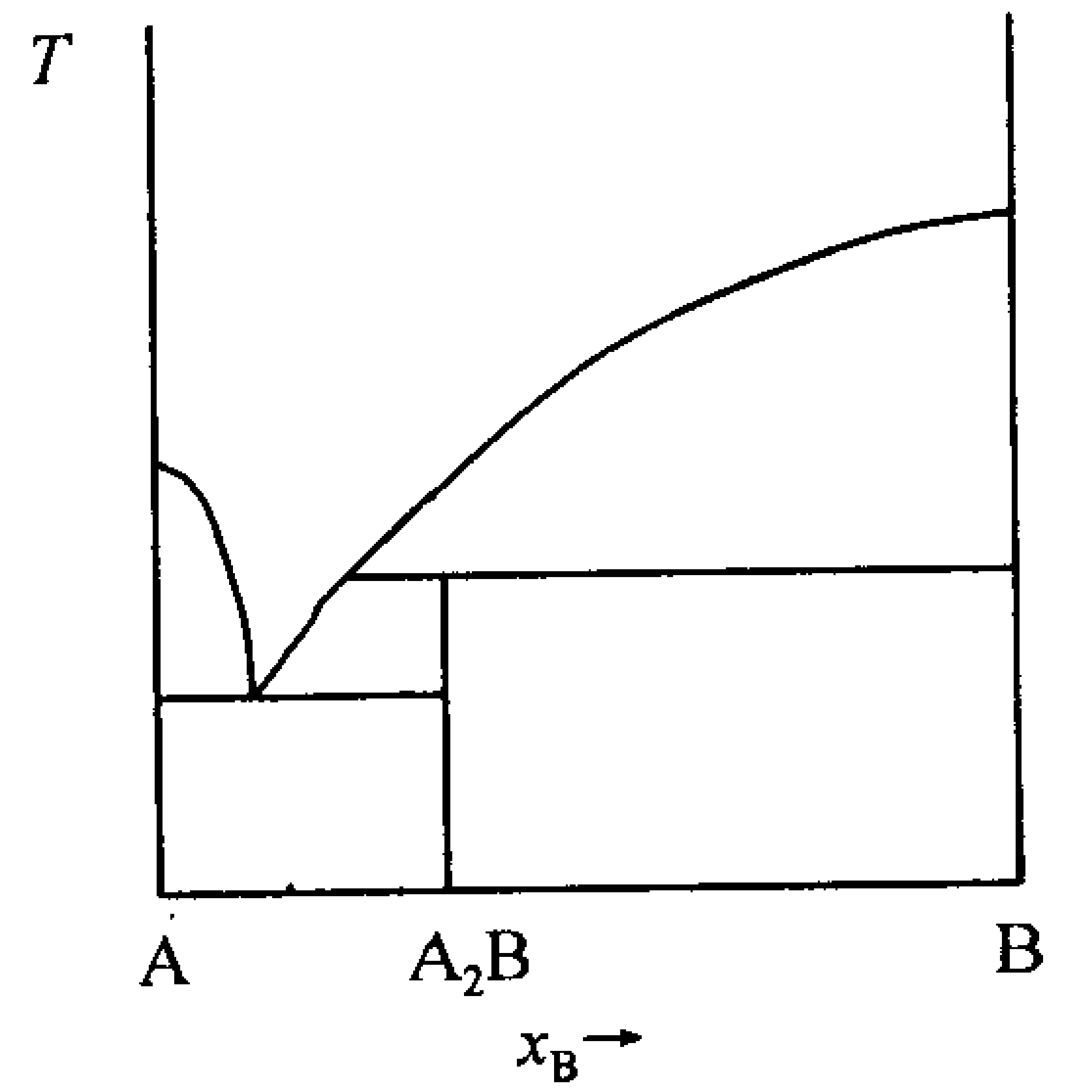
$$= -S_m - p\left[\frac{\partial(RT/p)}{\partial T}\right]_p = -(S_m + R)$$

2. 因 $$A=-kT\ln\left(q^{N}/N!\right)=-kT\left[N\ln V+N\ln f(T)-\ln N!\right]$$

又 $$p=-\left(\partial A/\partial V\right)_{T,N}=NkT\left(\partial\ln V/\partial V\right)_{T,N}=NkT/V$$

故 $$pV=NkT$$

3. 相图如下：



物理化学试题(上学期)(2)

一、选择题（共 20 分）

1. 298K 时，石墨的标准摩尔生成焓(　　)。

A. 等于零　　B. 大于零　　C. 小于零　　D. 不确定

2. 已知反应 $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$ 的ΔH，下列说法错误的是(　　)。

A. ΔH 是 $H_2(g)$的燃烧焓　　B. ΔH 是 $H_2O(g)$的生成焓

C. ΔH 是负值　　D. ΔH 不是 $H_2(g)$的燃烧焓

3. 下列各式哪个表示偏摩尔量。(　　)

A. $\left(\frac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$　　B. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_{C\neq B}}$

C. $\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_{C\neq B}}$　　D. $\left(\frac{\partial \mu}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$

4. 在 293K 和 $p^{\ominus}$ 下，水的化学势μ(l)和水汽的化学势μ(g)的关系是(　　)。

A. $\mu(g)>\mu(l)$　B. $\mu(g)=\mu(l)$　C. $\mu(g)<\mu(l)$　D. $\mu(g)\leqslant\mu(l)$

5. 在指定温度和标准压力下，苯与甲苯组成的溶液中苯的标准化学势(　　)纯苯的标准化学势。

A. 大于　　B. 小于　　C. 等于　　D. 不能比较

6. 对于只做膨胀功的封闭系统，$(\partial G/\partial T)_p$ 的值(　　)。

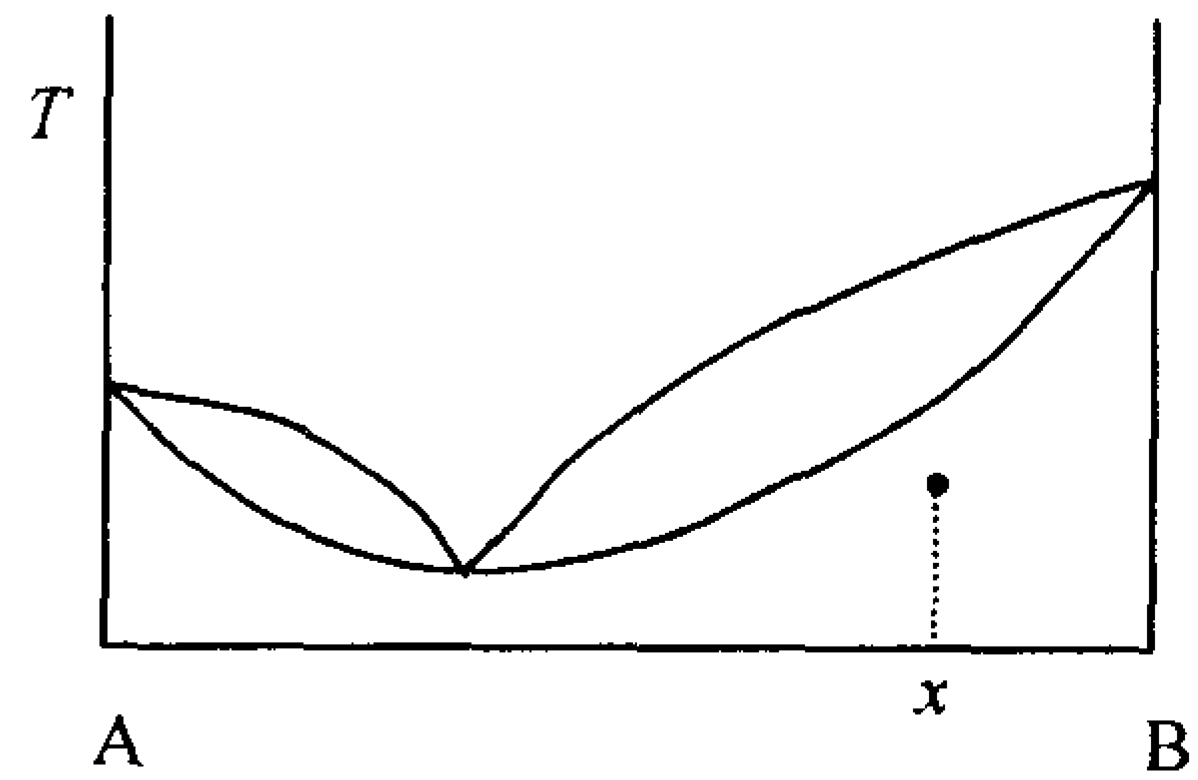
A. 大于零　　B. 等于零　　C. 小于零　　D. 大于等于零

7. 由纯物质形成理想溶液的(　　)。

A. $\Delta S=0$　　B. $\Delta G=0$　　C. $\Delta H=0$　　D. $\Delta F=0$

8. A 和 B 组成的二元混合物相图如下，对组成为 x 的混合物进行蒸馏分离时，最后剩下的溶体是(　　)。

A. 恒沸物　　B. 纯 A　　C. 纯 B　　D. 不确定



9. 对任何一个化学变化，影响标准平衡常数数值的因素是(　　)。

A. 反应物的浓度　B. 催化剂　C. 温度　D. 惰性气体

10. 已知某反应的 $\Delta_r S_m^\ominus(T)>0$，则该反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 将随温度的升高而(　　)。

A. 增大　B. 不变　C. 减小　D. 不确定

二、填空题（共 18 分）

1. 在__________、不做非体积功的条件下，系统焓的增加值__________系统吸收的热量。

2. NH_4Cl 固体分解达到平衡时，$NH_4Cl(s) = HCl(g) + NH_3(g)$，系统的独立组分数为____，自由度为____。

3. 隔离系统中进行的可逆过程 ΔS____，进行的不可逆过程 ΔS____。

4. 纯物质完美晶体________时的熵值为零。

5. 由标准状态下元素的________完全反应生成 1mol 纯物质的焓变叫做该物质的__________。

三、判断题（共 20 分）

1. 恒温过程的 Q 一定是零。

2. 所有绝热过程的 Q 为零，ΔS 也必为零。

3. 不可逆过程就是过程发生后，系统不能再复原的过程。

4. 当热由系统传给环境时，系统的焓必减少。

5. 一氧化碳的标准摩尔生成焓也是同温下石墨标准摩尔燃烧焓。

6. 实际气体绝热可逆过程的ΔS一定为零，ΔG不一定为零。

7. 在绝热、密闭、坚固的容器中发生化学反应，ΔU 一定为零，ΔH不一定为零。

8. 稀溶液中溶质的化学势$\mu(\text{B})=\mu^{\ominus}(T,\text{B})+RT\ln x(\text{B})$，此时所定义的标准态是假想的状态。

9. H、S、U 和 G 均是系统的容量性质，而化学势$\mu(\text{B})$是系统的强度性质。

10. 对于理想气体，不管是恒压过程，还是恒容过程，公式$\Delta H=\int C_p\text{d}T$ 都适用。

四、计算题（共 42 分）

1. (8 分)1mol 甲苯在其沸点 110°C 时蒸发为蒸气，试求该过程系统的ΔH、ΔS 和ΔG。已知 110°C 时，甲苯的摩尔蒸发热为 $33.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

2. (6 分) 已知 298K 时 AgCl(s)、Ag^+(aq)和 Cl^-(aq)标准熵 $S_{\text{m}}^{\ominus}$ 分别为 96.11、73.93 和 55.2 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，标准摩尔生成焓 $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$分别为−127.03、105.9 和−167.44 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，求 298K 时 AgCl 的溶度积 K_{sp}。

3. (8 分) 反应 $2SO_3(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + O_2(g)$在 298K 时的 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\ominus}$ 和 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 分别为 140 和 196.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，假定 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 不随温度变化，计算 873K 时反应的平衡常数 $K_p^{\ominus}$。

4. (10 分) 已知下列反应在 298K 时的热力学数据为

	$C_2H_4(g)$ +	$H_2O(g)$ $\longrightarrow$	$C_2H_5OH(l)$
$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	52.8	−241.8	−277.6
$C_{p,\text{m}}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	43.6	33.6	111.5

(1) 计算 298K 时的 $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$；

(2) 计算反应物温度为 288K，产物温度为 348K 时，过程的焓变。

5. (10 分) 真空容器中有一小玻璃泡，内装 1 克 $H_2O(l)$，在 25°C 下将小泡打破，有一半的水蒸发为水蒸气，其蒸气压为 3.180kPa，若 25°C 时水的蒸发焓为 $2.469\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$，计算此过程的 Q、W、ΔH、ΔS 和ΔG。

参 考 解 答

一、选择题

1. A　2. A　3. A　4. A　5. C　6. C　7. C　8. C　9. C　10. C

二、填空题

1. 封闭系统恒压； 等于
2. 1；1
3. =0； >0
4. 在 0K
5. 最稳定单质；标准摩尔生成焓

三、判断题

1. ×　2. ×　3. ×　4. ×　5. ×　6. √　7. √　8. √　9. √　10. √

四、计算题

1. $\Delta H = Q_p = 33.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta G = 0$(可逆相变)

$\Delta S = \Delta H/T = (33.5\times10^3/383)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 87.5\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

2. $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$\Delta_r S_m^\ominus = (55.2+73.93-96.11)\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$= 3.302\times10^{-2}\ \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m^\ominus = (105.9-167.44+127.03)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 65.49\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 55.65\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_{sp}$，$K_{sp} = 1.76\times10^{-10}$

3. $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = -RT\ln K_p^\ominus(298\text{K})$

$K_p^\ominus(298\text{K}) = 2.88\times10^{-25}$

$$\ln\frac{K_p^\ominus(298\text{K})}{K_p^\ominus(873\text{K})}=\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{873}\right)$$

$$K_p^\ominus(873\text{K})=1.42\times10^{-2}$$

4. (1) $\Delta_r H_m^\ominus=\sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B)=-88.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(2) $\Delta H_m^\ominus=\int_{288}^{298}77.2\text{d}T-88.6\times10^3+\int_{298}^{348}111.5\text{d}T=82.25\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

5. 设计如下可逆相变过程：

$H_2O(l,25°C,3.180kPa,0.5g) \longrightarrow H_2O(g,25°C,3.180kPa,0.5g)$

则 $\Delta G=0$，$\Delta H=0.5\times2.469\text{kJ}=1.235\ \text{kJ}$

$\Delta S=\Delta H/T=4.14\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

而原过程是向真空蒸发，则

$W=0$

所以 $Q=\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)\approx\Delta H-nRT=1166\ \text{J}$

物理化学试题(上学期)(3)

一、选择题（共 20 分）

1. N_2和 O_2的混合气体绝热可逆压缩，其(　　)。

A. $\Delta U=0$　　B. $\Delta A=0$　　C. $\Delta S=0$　　D. $\Delta G=0$

2. 在绝热条件下，用大于气筒内的压力迅速推动活塞压缩气体，此过程的熵变(　　)。

A. 大于零　　B. 等于零　　C. 小于零　　D. 不能确定

3. $\left(\frac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{S,p,n_{C\neq B}}$ 表示(　　)。

A. 化学势　　B. 偏摩尔量

C. 偏摩尔焓　　D. 既不是化学势也不是偏摩尔量

4. 克劳修斯-克拉佩龙方程在导出时有若干假设。下列说法中不属假设的是(　　)。

A. 限于纯物质的两相平衡系统，而其中一相必为气体

B. 物质的量只能取 1mol

C. 气体符合理想气体的性质

D. $\Delta_{vap}H_m$ 的单位必须用 $Pa\cdot dm^3$

5. 下面哪个是非定位系统的玻兹曼最概然分布公式。(　　)

A. $N=N_i\prod_i\frac{g_iN_i}{N_i!}$　　B. $N_i^*=N\frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum e^{-\varepsilon_i/kT}}$

C. $N_i^*=N\frac{g_i\,e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum g_i\,e^{-\varepsilon_i/kT}}$　　D. $Q(U,V,N)=\frac{1}{N}\sum N!\prod_i\frac{g_iN_i}{N_i!}$

6. 不挥发的溶质溶于溶剂中形成溶液之后将会引起(　　)。

A. 凝固点升高　　B. 蒸气压降低

C. 总是放出热量　　D. 沸点降低

7. 在 0°C、不存在固体 I_2 的情况下，一定量的碘溶于

H_2O-CCl_4 系统中的自由度数 f 为(　　)。

A. 1　　B. 2　　C. 3　　D. 0

8. 开始用任意量的 HCl(g)和 NH_3(g)组成的系统中，反应 HCl(g)+NH_3(g) ══ NH_4Cl(s)达到平衡时的自由度数 f 为(　　)。

A. 1　　B. 2　　C. 3　　D. 5

9. 在 200K 时，反应 $CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$ 的平衡常数 K_p^Θ 为 6.443，则在同温度下反应 $2CO_2(g) = 2CO(g)+O_2(g)$ 的 K_p^Θ 为(　　)。

A. $\frac{1}{6.443}$　　B. $\sqrt{6.443}$　　C. $\left(\frac{1}{6.443}\right)^2$　　D. $\frac{1}{\sqrt{6.443}}$

10. 实际气体标准态的化学势 μ^Θ 与(　　)。

A. 实际气体种类有关　　B. 与温度有关

C. 与逸度有关　　D. 与温度、压力、逸度都有关

11. 同样条件下，纯水的化学势 μ_A 与水溶液中水的化学势 μ'_A 在下列关系中，正确的是(　　)。

A. $\mu'_A > \mu_A$　　B. $\mu'_A = \mu_A$　　C. $\mu'_A < \mu_A$　　D. 无法确定

12. 在理想气体 p-V 图上，相同压力与体积处，绝热可逆线比恒温可逆线(　　)。

A. 陡　　B. 平　　C. 长　　D. 短

13. 在 300K 时，5mol 的理想气体由 1dm^3 等温可逆膨胀到 10dm^3，则该过程的ΔS 是(　　)。

A. 11.51R　　B. −11.51R　　C. 2.303R　　D. −2.303R

14. 气相反应 $2NO(g)+O_2(g) = 2NO_2(g)$是放热的，当反应达到平衡时，可采用下列(　　)组条件使平衡向右移动。

A. 降低温度和降低压力　　B. 升高温度和增大压力

C. 升高温度和降低压力　　D. 降低温度和增大压力

15. 化学反应的平衡状态随下列因素中的(   )而改变。

A. 系统组成　　　　　　　　B. 标准态

C. 浓度标度　　　　　　　　D. 反应式中的计量系数 ν_B

16. 在一个绝热刚性容器中发生一化学反应，使系统的温度从 T_1 升高到 T_2，压力从 p_1 升高到 p_2，则(   )。

A. $Q>0$，$W>0$，$\Delta U>0$　　　B. $Q=0$，$W=0$，$\Delta U=0$

C. $Q=0$，$W>0$，$\Delta U<0$　　　D. $Q>0$，$W=0$，$\Delta U>0$

17. 常利用稀溶液的依数性来测定溶质的摩尔质量，其中最常用来测定高分子溶质的摩尔质量是(   )。

A. 蒸气压降低　B. 沸点升高　C. 凝固点降低　D. 渗透压

18. 若 A 与 B 可形成高恒沸混合物，则对任意比例的 A+B 系统蒸馏，馏出物为(   )。

A. 纯 B　B. 纯 A　C. 高恒沸混合物　D. 不一定

19. 对真实气体的节流膨胀过程，在下列状态函数改变量中(   )为零。

A. ΔU　B. ΔH　C. ΔS　D. ΔG

20. 273.2K、101325Pa 下的水，使其与大热源接触，向真空容器蒸发成为 373.2K、101325Pa 下的水蒸气，作为这一过程方向的判据应为(   )。

A. ΔU　B. $\Delta S_{隔离}$　C. ΔG　D. ΔH

二、填空题（共 20 分）

1. 某化学反应在恒压、绝热和只做膨胀功的条件下进行，系统温度由 T_1 升高到 T_2，则此过程的焓变____零；若此反应在恒温(T_1)、恒压和只做膨胀功的条件下进行，则其焓变____零。

2. 写出由热力学基本方程导出的重要公式：$V=\left(\dfrac{\partial G}{\quad}\right)=\left(\dfrac{\partial H}{\quad}\right)$。

3. 将 $AlCl_3$ 溶于水中，全部水解，生成 $Al(OH)_3$ 沉淀，此系统自由度数 f=______。

4. 苯的沸点为 80°C，其气化热为 $300J\cdot g^{-1}$。假定苯蒸气为理想气体，则当 $C_6H_6(l, p^{\ominus}, 80°C) \rightarrow C_6H_6(g, p^{\ominus}, 80°C)$时，其 ΔS=______；ΔG=______；Q=______；ΔH=______；W=______；ΔU=______；ΔA=______。

5. 混合理想气体中任一组分 B 的化学势__________；理想溶液中任一组分 B 的化学势__________；稀溶液中溶剂 A 的化学势__________。

6. 已知反应 $NH_2COONH_3(s) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$ 在 30°C 时的平衡常数 K_p 为 66.37 Pa^3，则此时 $NH_2COONH_3(s)$的分解压力为________。

7. 一个处于恒温的密闭容器内，放置着一杯杯开口的纯水与一杯杯开口的蔗糖水溶液，久置以后发现纯水________，而糖溶液________，这是因为__________。

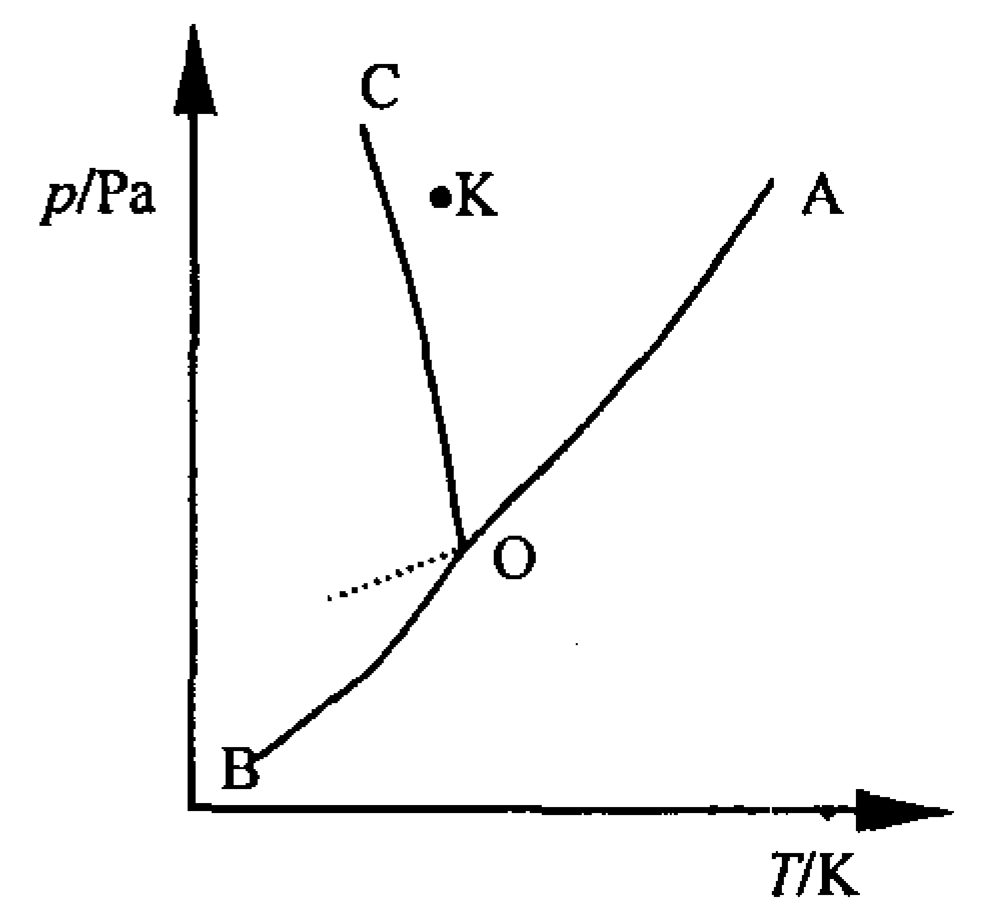
8. 已知 100°C 时水的饱和蒸气压为 101.325kPa，用公式________可求出 25°C 时水的饱和蒸气压。

9. 在总压不变时，加入惰性气体的结果与________压强的结果是相同的。

10. 由纯组分在恒温恒压下组成理想混合物时，$\Delta_{mix}S$___0；$\Delta_{mix}G$___0；$\Delta_{mix}H$___0；$\Delta_{mix}V$___0。

三、简答题（共 20 分）

1. (5 分)水的相图如右。叙述点 K 代表的物系在等温降压过程中的状态、相数及自由度数的变化。



2. (5 分) “对于理想溶液，拉乌尔定律和亨利定律是没有区别的”，试从理论上证明这句话的正确性。

用什么实验方法(不考虑用光谱或波谱方法)测定下列 3 小题

的值和 4 小题的相图，并说明其理论依据和写出必要的计算公式。

3. (5 分) 测定 $CH_3OH(l)+\frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)+2H_2O(l)$反应的反应热。

4. (5 分) 测绘 Pb-Sn 二元合金相图。

四、计算题（共 40 分）

1. (20 分) 请计算 1mol 理想气体在下述各过程的有关量：

(1) 在 25°C 时，由压力 $p^\ominus$ 绝热可逆压缩到 $3\times p^\ominus$ 时的ΔG_m，已知$C_{p,m}=\frac{7}{2}R$，$S_m(298K)=205.02J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$；

(2) 进行一次卡诺循环后的ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 和ΔG；

(3) 在 110°C 时，压力由 $3\times p^\ominus$ 绝热自由膨胀到 $p^\ominus$，求 Q、W、ΔU、ΔH、ΔA、ΔS 和ΔG。

2. (10 分) 已知液态苯在 $p^\ominus$ 下的沸点是 80°C，蒸发热为 $300J\cdot g^{-1}$。今有 1mol 液态苯在 80°C、$p^\ominus$ 下与 80°C 的热源相接触，使它向合适体积的真空器皿中蒸发，完全变成 80°C、$p^\ominus$ 下的苯蒸气。试计算这一过程的总熵变，判断过程是否为自发过程？能否用吉布斯函数减少原理判断过程的方向性？

3. (10 分) 常压下，用乙苯脱氢制苯乙烯。已知 873K 时，$K_p^\ominus=0.1780$，若原料气中，乙苯和水蒸气的比例为 1∶9，求乙苯的最大转化率。若不添加水蒸气，则乙苯的转化率为若干？

参 考 解 答

一、选择题

1. C　2. A　3. A　4. D　5. C　6. B　7. B　8. B　9. C　10. B
11. C　12. A　13. A　14. D　15. A　16. B　17. D18. D　19. B　20. B

二、填空题

1. 等于；　不等于(或小于)

2. $V=\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S$

3. 2

4. 66.3 $J\cdot K^{-1}$；0；23400J；23400J；2933.43J；20470J；−2931.43J

5. $\mu_B=\mu_B^\ominus(T)+RT\ln\frac{p_B}{p^\ominus}$， $\mu_B=\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B$；

$\mu_A=\mu_A^*(T,p)+RT\ln x_A$

6. 8.10Pa

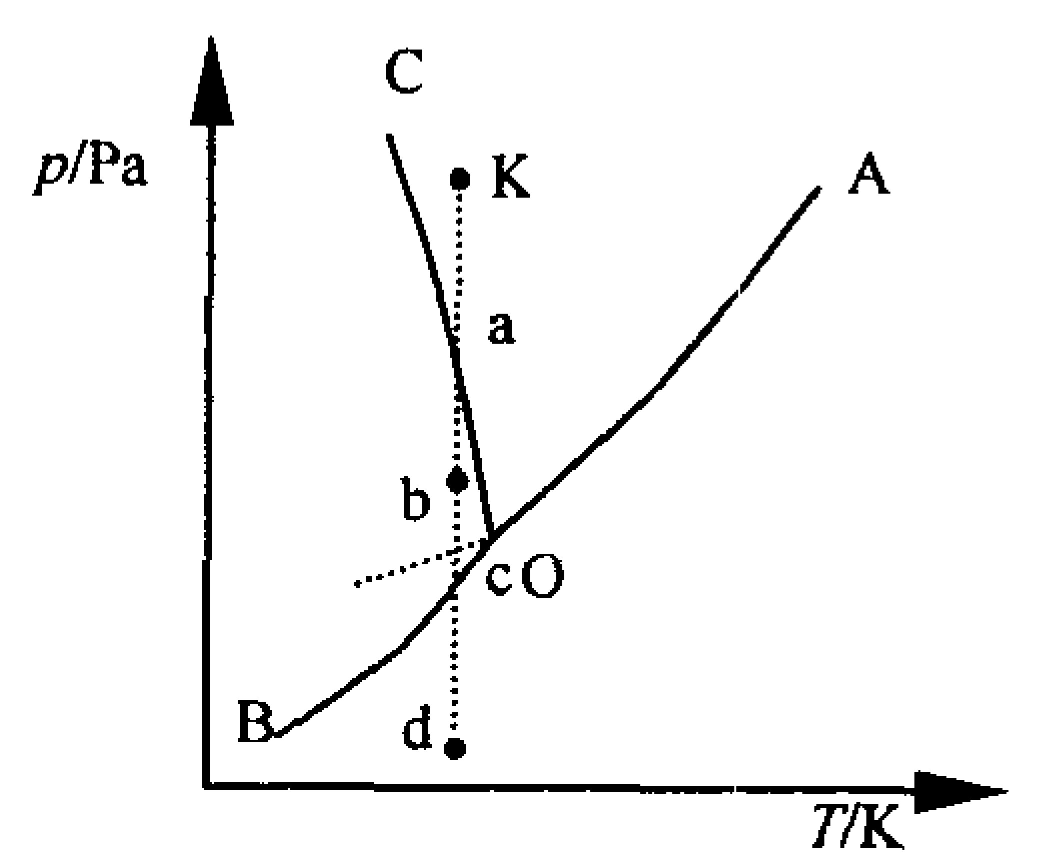
7. 的数量减少直至干涸；逐渐增加体积； $\mu^*(H_2O)>\mu(溶液,H_2O)$

8. $\ln\frac{p_2}{p_1}=\frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$

9. 减小

10. >；<；=；=

三、简要问答题



1. 如图所示作一条辅助线

K 点：液相，Φ=1，f=C−Φ+1=2

a 点：固、液两相平衡，Φ= 2，f= 1

b 点：固相，Φ=1，f=2

c 点：固、气两相平衡，Φ= 2，f= 1

d 点：气相，Φ=1，f=2

2. 设定温定压下，某理想溶液的气相与液相达到平衡，则

$\mu_B(溶液)=\mu_B(蒸气)$

若蒸气为理想气体，上式可写成：

$$\mu_B^*(T,p)+RT\ln x_B=\mu_B^\ominus(T)+RT\ln(p_B/p^\ominus)$$

即
$$\frac{p_B/p^\ominus}{x_B}=\exp\left[\frac{\mu_B^*(T,p)-\mu_B^\ominus(T)}{RT}\right]$$

在定温定压下，上式右边是常数，令其为 k，则 $\frac{p_B}{x_B}=kp^\ominus=k_x$，所以 $p_B=k_x x_B$ （亨利定律）。

又因理想溶液中任意组分 B 在全部浓度范围内都符合上式，故当

x_B=1 时，$k_x = p_B^*$，所以 $p_B = p_B^* x_B$ （拉乌尔定律）。

由此可知，从热力学的观点看来，对于理想溶液，亨利定律与拉乌尔定律没有区别。

3. 此反应为燃烧反应，故可用氧弹式量热计来测定该反应在反应前后的温度差ΔT，利用水和量热计附件的热容，可计算出等容反应热 $Q_{V,m}(\Delta_r U_m)$；而通常指的化学反应的反应热是等压反应热，故

$$\Delta_r H_m = \Delta_r U_m + \sum_B \nu_B(g)RT$$

4. 利用热分析法来绘制 Pb-Sn 二元合金相图。其基本原理是，当将某一定组成的熔融 Pb-Sn 系统缓慢地冷却时，如果系统内不发生相的变化，则温度将随时间而均匀地(或线性地)改变；当系统内有相的变化时，由于相变潜热的出现，在温度-时间图上就会出现转折点或水平线段。根据所测定的温度和时间数据，绘制温度-时间图(步冷曲线)。然后，根据步冷曲线画出相应的 Pb-Sn 二元合金相图。

四、计算题

1. (1) 由理想气体绝热可逆过程，有

$$p_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = p_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$$

$$\gamma = C_{p,m}/C_{V,m} = C_{p,m}/(C_{p,m}-R) = 1.4$$

故
$$T_2 = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \cdot T_1 = 408\text{K}$$

$$\Delta H_m = C_{p,m}(T_2 - T_1) = 3200.9\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - S_m\Delta T = [3200.9 - 205.02\times(408-298)]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 1.9371\times10^4\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 题所求均为零。

(3)
$$Q=0,\ W=0,\ \Delta U=0,\ \Delta H=0$$

$$\Delta G = \Delta F = nRT\ln\frac{p_2}{p_1} = -3498\ \text{J}$$

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = 9.13\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

2. 设一个与题给始、终态相同的等温等压可逆相变，则

$$\Delta S_{系}=\frac{n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T}=\frac{\Delta H}{T}$$

而 $$\Delta S_{环}=-\frac{Q_{实}}{T}=-\frac{\Delta U-W_{实}}{T}=-\frac{\Delta U}{T}$$

故 $$\Delta S_{隔}=\Delta S_{系}+\Delta S_{环}=\frac{\Delta H}{T}-\frac{\Delta U}{T}=\frac{\Delta(pV)}{T}\approx\frac{p(\text{g})V}{T}=R$$

即题给实际过程的总熵变为 R，由于 R>0，所以此过程为自发过程。此过程为等温过程，但不等压($p_1=p_2\neq p_{外}$)，所以不能用吉布斯函数的变化ΔG来判断过程的方向性。

3. 在 873K 和标准压力 $p^\ominus$ 下，系统内通入 1mol 乙苯和 9mol 水蒸气，并设 n 为平衡时乙苯转化掉的物质的量，则

	$C_6H_5C_2H_5(g)$ =	$C_6H_5C_2H_3(g)$ +	$H_2(g)$	$H_2O(g)$
反应前：	1mol	0	0	9 mol
平衡时：	$(1-n)$mol	n mol	n mol	9 mol

平衡时总的物质的量 $n_{总}=\sum n(\text{B})=10+n$

$$K_p^\ominus=K_x(p/p^\ominus)^{\sum\nu_\text{B}}$$

因为$\sum\nu_\text{B}=1$，反应压力 $p=p^\ominus$，所以

$$K_p^\ominus=K_x=\frac{[n/n_{总}]^2}{(1-n)/n_{总}}=\frac{n^2}{1-n}\times\frac{1}{10+n}=0.178$$

解得 $$n=0.728\text{ mol}$$

转化率 $$\alpha=\frac{0.728}{1}\times100\%=72.8\%$$

若不加水蒸气，则 $$n_{总}=1+n$$

$$K_p^\ominus=K_x=\frac{[n/n_{总}]^2}{(1-n)/n_{总}}=\frac{n^2}{1-n^2}=0.178$$

解得 $$n=0.389\text{ mol}$$

转化率 $$\alpha=\frac{0.389}{1}\times100\%=38.9\%$$

物理化学试题(上学期)(4)

一、选择题（共 15 分）

1. 某气体分子本身的体积可忽略，但分子之间有相互吸引力，则其 pVT 关系符合(　　)。

A. $pV_m = RT$　　B. $p(V_m - b) = RT$

C. $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)V_m = RT$　　D. $\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$

2. 绝热良好的房间内置一冰箱，打开箱门通电较长时间，房内温度将(　　)。

A. 上升　　B. 下降　　C. 不变　　D. 无法确定

3. 常温常压下的水蒸气，其压缩因子 Z(　　)。

A. 大于零　　B. 等于零　　C. 小于零　　D. 无法确定

4. 在 373.15K 的容器中装满水而无任何空间，则该水的饱和蒸气压(　　)。

A. >101.325kPa　　B. =101.325kPa

C. <101.325kPa　　D. 无法确定

5. 300K、100kPa 的氧气和氢气进行等温等压混合，该过程的(　　)。

A. $\Delta S>0$，过程可逆　　B. $\Delta S>0$，自发进行

C. $\Delta G>0$，过程可逆　　D. $\Delta G>0$，自发进行

6. 理想气体从相同的始态分别经：(1)可逆等温膨胀至 T、p；(2)可逆绝热膨胀至 T'、p。两终态温度之间的关系为(　　)。

A. $T > T'$　　B. $T = T'$　　C. $T < T'$　　D. 无法确定

7. 某组分 B 在气液两相中达到平衡的条件是，该组分在气液两相中的(　　)。

A. 内能相等　　B. 焓值相等

C. 偏摩尔熵相等　　D. 化学势相等

8. 某放热对峙反应为 $A(s)+B(g) \rightleftharpoons C(g)+D(g)$，欲使平衡向右移动，应控制的温度和压力条件是(　　)。

A. 高温高压　　　　B. 低温低压

C. 高温低压　　　　D. 低温高压

9. 苯和甲苯形成理想液态混合物，混合过程热力学函数变化正确的是(　　)。

A. $\Delta_{mix}V<0$　B. $\Delta_{mix}H<0$　C. $\Delta_{mix}S<0$　D. $\Delta_{mix}G<0$

10. 海水的淡化是利用下面哪一个性质？(　　)

A. 蒸气压下降　　　　B. 沸点升高

C. 渗透压　　　　D. 凝固点降低

11. 将 $NH_4HS(s)$放在抽空的容器中分解达到平衡时，系统的组分数和自由度数分别是(　　)。

A. $C=1$，$f=1$　　　　B. $C=1$，$f=2$

C. $C=2$，$f=1$　　　　D. $C=2$，$f=2$

12. 下列表达式中，既表示偏摩尔量又表示化学势的是(　　)。

A. $\left(\dfrac{\partial U}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$　　　　B. $\left(\dfrac{\partial H}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$

C. $\left(\dfrac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$　　　　D. $\left(\dfrac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,p,n_{C\neq B}}$

13. 氨合成反应通常在约 300×101325Pa 下进行，估计在此条件下反应物氢气的逸度系数为(　　)。

A. $\gamma>1$　　B. $\gamma<1$　　C. $\gamma=1$　　D. 无法确定

14. 由 A、B 二组分形成具有最大正偏差液态混合物时，其恒沸组成 $x_B=0.45$。当对组成为 $x_B=0.3$ 的 A、B 混合物进行精馏时，下列说法正确的是(　　)。

A. 塔顶产物为 A，釜底残液为恒沸物

B. 塔顶产物为 B，釜底残液为恒沸物

C. 塔顶产物为恒沸物，釜底残液为 A

D. 塔顶产物为恒沸物，釜底残液为 B

15. 对真实气体，下列常数中何者只是温度的函数？(　　)

A. $K_p^{\ominus}$　　B. $K_f^{\ominus}$　　C. $K_c^{\ominus}$　　D. K_x

二、填空题（共 10 分）

1. 实际气体的 $\mu=\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H<0$，经节流膨胀后该气体的温度将________。

2. 混合物中某组分的活度系数 $\gamma_B<1$，则该组分对拉乌尔定律产生_________。

3. 公式 $Q_p=\Delta H$ 的适用条件为_______________________。

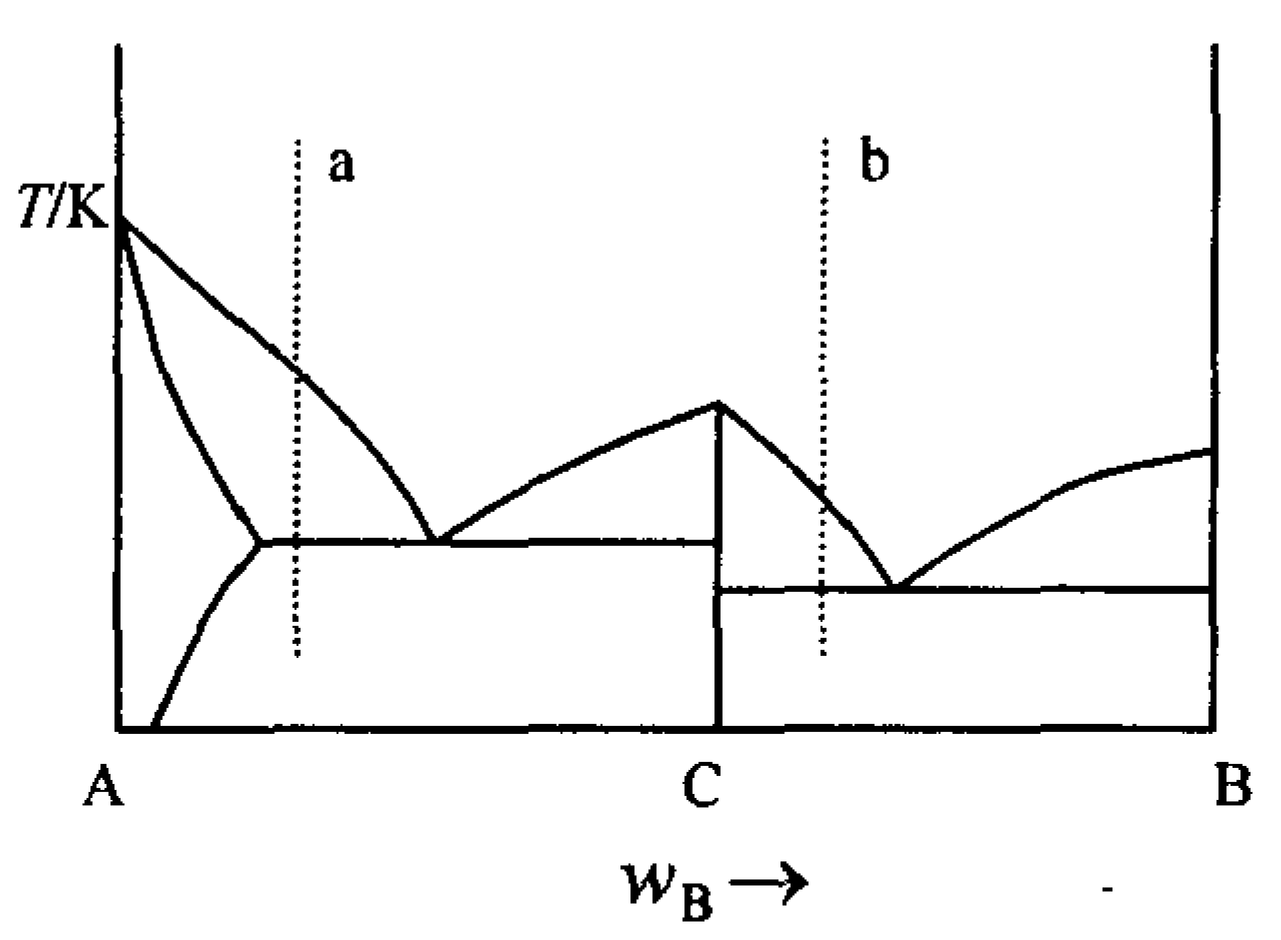
4. 判据 $\Delta G\leqslant 0$ 的适用条件是_______________________。

5.在规定各物质的相对熵(通常为标准熵)时，所选择的参考状态是：_______________________的熵值为零。

三、证明题（共 5 分）

根据热力学基本方程，证明理想气体的焓只是温度的函数。

四、相图分析题（共 12 分）



某二组分凝聚系统相图如图所示。

1. 在图中标出各区域的稳定相；

2. 指出图中三相线及对应的平衡物质；

3. 分别绘出系统由 a 点和 b 点降温时的冷却曲线，并简述其相变化和自由度变化。

五、计算题（共 58 分）

1. (15 分) 在恒熵条件下，将 1mol 理想气体($C_{V,m}$=5R/2)从

15°C、100kPa 压缩到 700kPa，然后保持体积不变，降温至 15°C，求整个过程的 Q、W、ΔU、ΔH 及ΔS。

2. (15 分) 已知 1mol、263.15K 的过冷水于恒定的 101.3kPa 下凝固为 263.15K 的冰，该过程的ΔH_m=−5643 J·mol^{-1}，水在 273.15K 下的凝固焓$\Delta_{fus}H_m$=−6020 J·mol^{-1}，$C_{p,m}$(冰) = 37.6 J·K^{-1}·mol^{-1}，$C_{p,m}$(水)= 75.3 J·K^{-1}·mol^{-1}。求过冷水在 263.15K、101.3kPa 下凝固为冰的ΔS 和ΔG，并判断在此条件下该过程能否自动进行。

3. (16 分)已知气相反应 AB ══ A+B 的 $K_p^\ominus(373\text{K})=8.1\times10^{-9}$，$\Delta_r S_m^\ominus(373\text{K})=125.6\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$，计算：

(1) 373K、总压为 200kPa 时 AB 的离解度α;

(2) 373K 时上述反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$；

(3) 在总压为 200kPa 下，使 AB 的离解度达到 0.1%时所需的温度。设 $\Delta_r C_{p,m}=0$。

4. (12 分) 设 A 和 B 形成理想液态混合物，已知 TK 时 p_A^*=40 kPa，p_B^*=120kPa。

(1) 在 TK 下，于气缸中将组成为 y_A=0.4 的 A、B 混合气恒温缓慢压缩，求冷凝出第一滴液体时系统的总压及该液滴的组成;

(2) 计算该液态混合物在 TK、总压为 100kPa 下沸腾时，其气相组成和液相组成。

参 考 解 答

一、选择题

1. C　2. A　3. C　4. B　5. B　6. A　7. D　8. B　9. D

10. C　11. A　12. D　13. A　14. C　15. B

二、填空题

1. 上升

2. 负偏差

3. 闭系、W'=0、等压

4. 闭系、W'=0、等温等压

5. 纯物质完整晶体 0K

三、证明题

由 $dH=TdS+Vdp$ 得

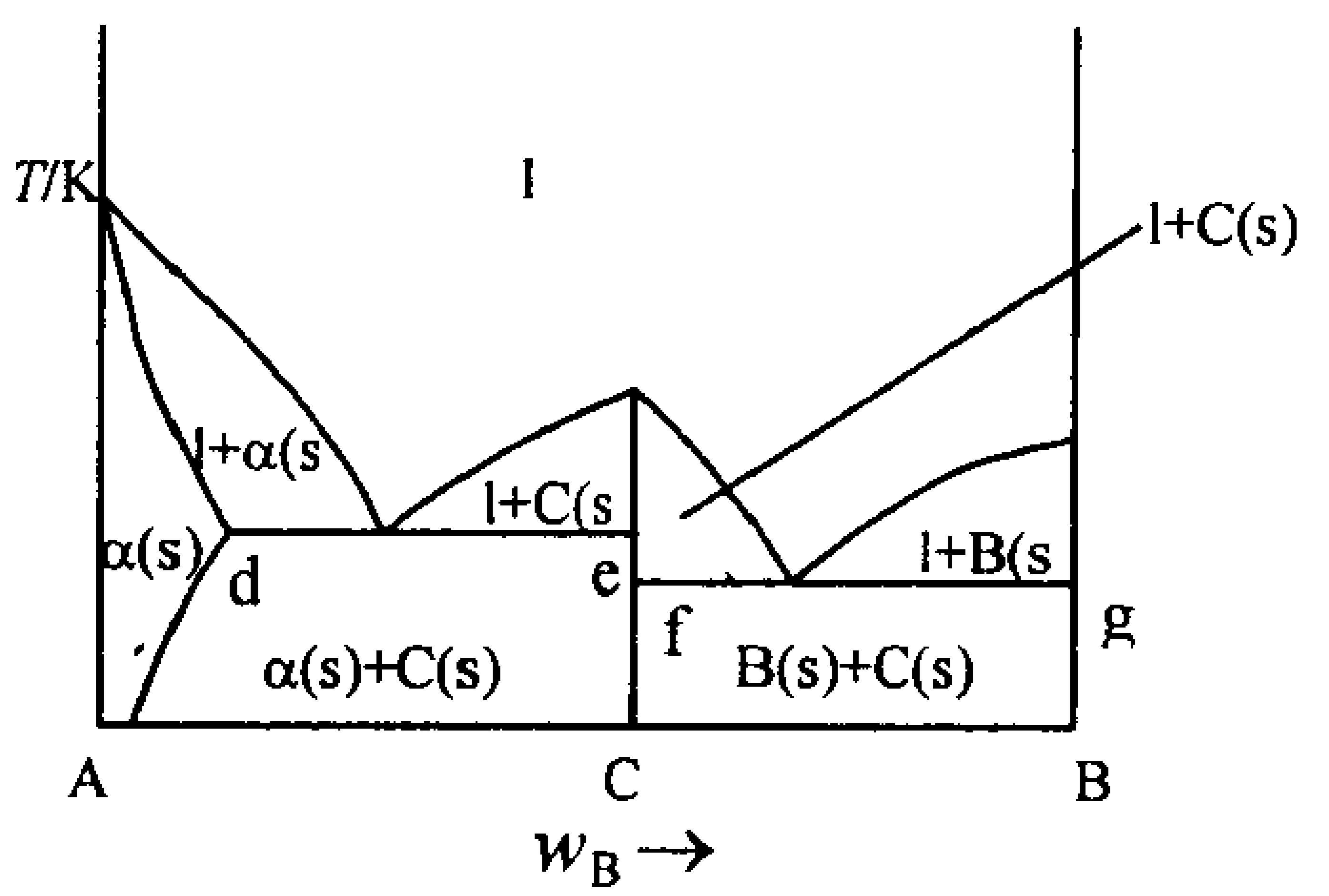
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

理想气体有 $pV=nRT$，$(\partial V/\partial T)_p = nR/p$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{nR}{p}\right) + V = 0$$

故 $H=f(T)$

即理想气体的焓只是温度的函数。



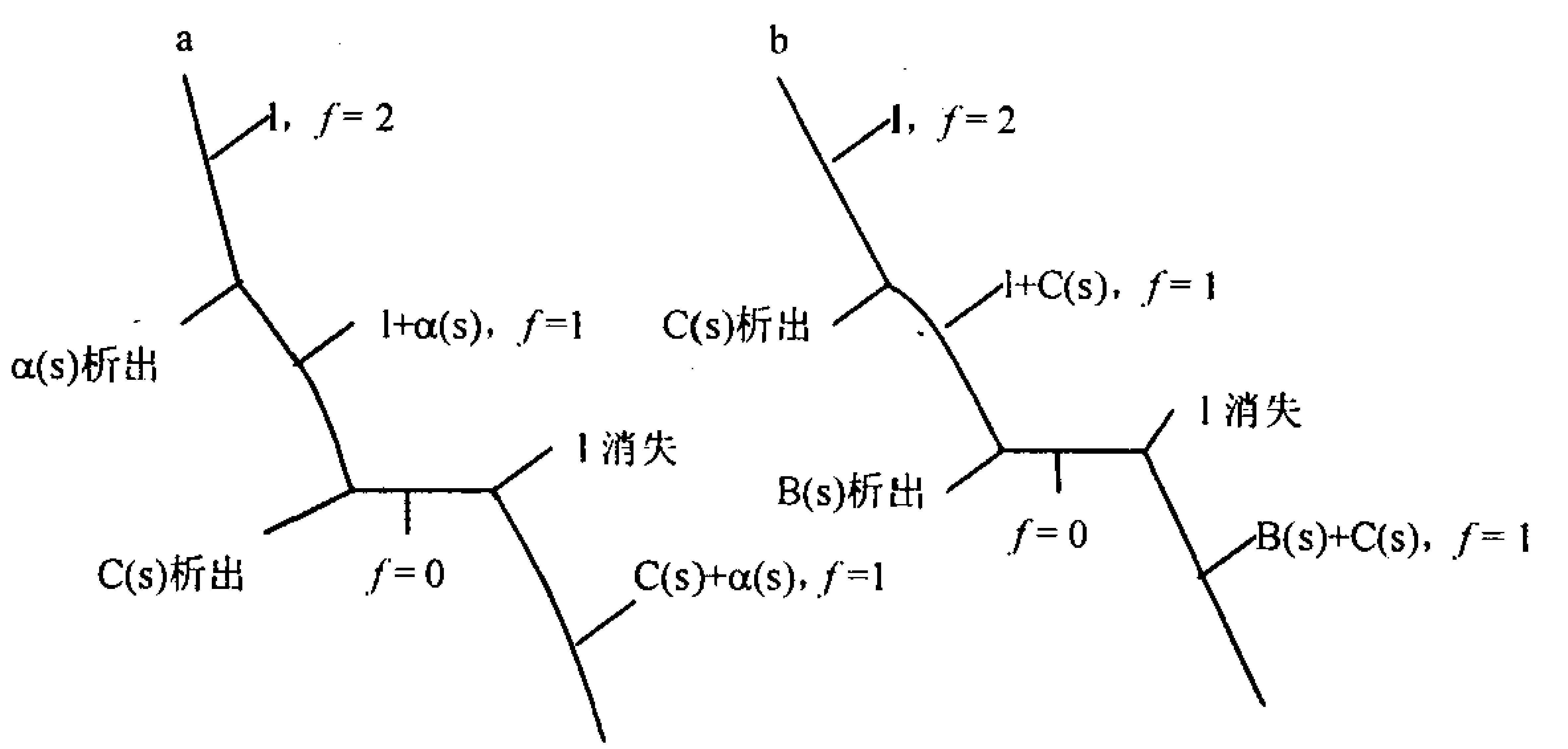
四、相图分析题

1. 各区稳定相态如左图所示。

2. 三相线 $\overline{de}$：l=α(s) + C(s)

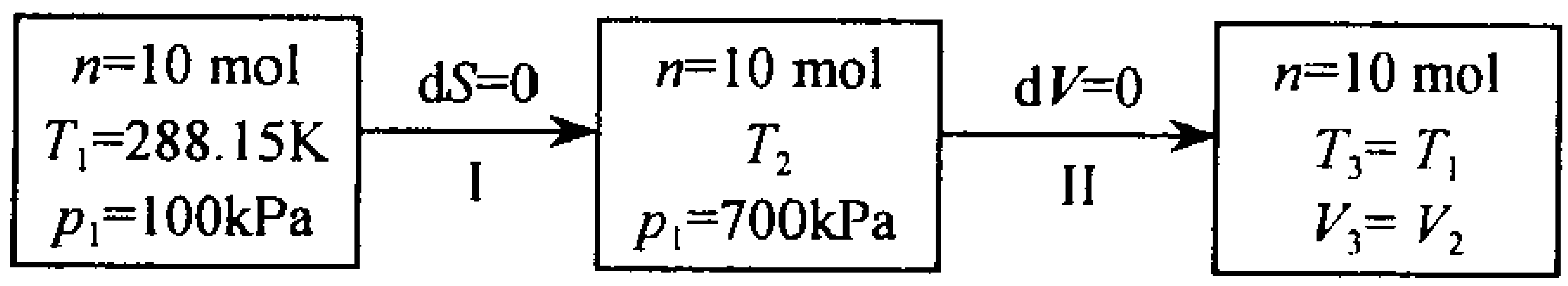
   三相线 $\overline{fg}$：l =B(s)+C(s)

3. a、b 两点的冷却曲线、相变化及自由度变化如下图所示。



五、计算题

1.



$$C_{p,\mathrm{m}}=\frac{5}{2}R+R=\frac{7}{2}R\text{ ,}\qquad \gamma=\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}=1.4$$

$$T_2=T_1\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}=502.43\mathrm{K}$$

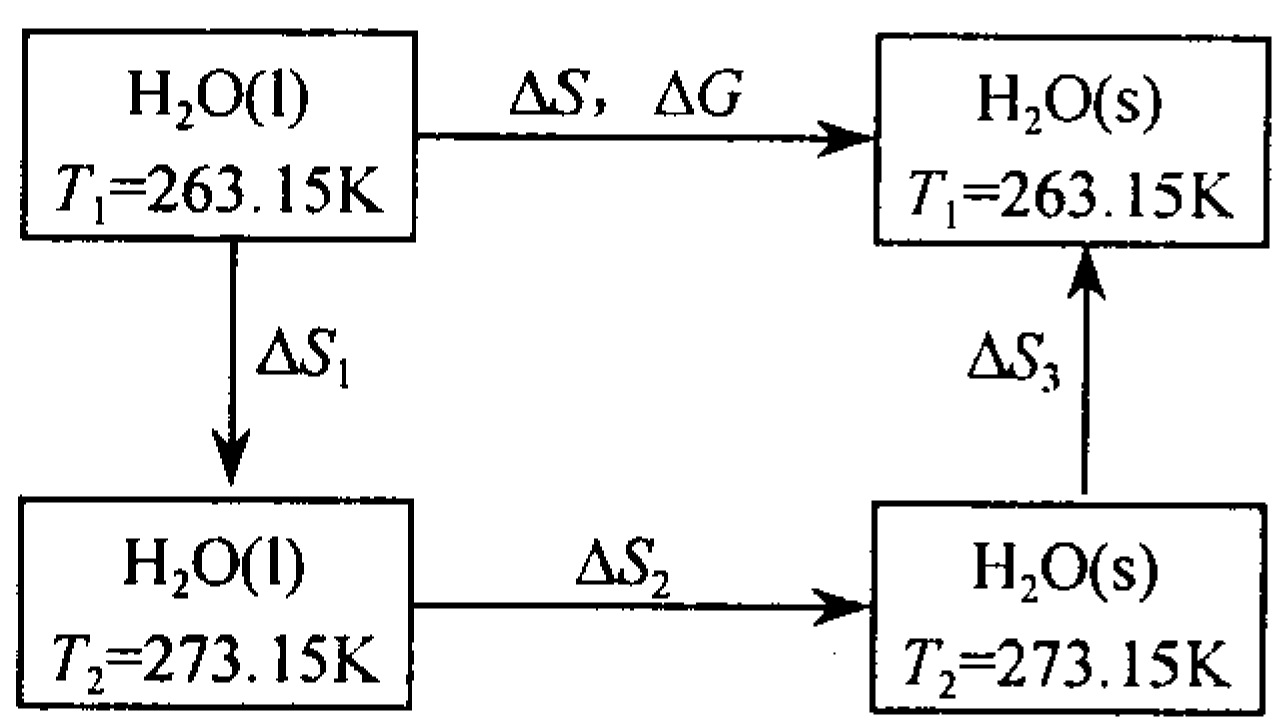
因　　　　$T_3=T_1$

故　整个过程　　$\Delta U=0$，$\Delta H=0$

$$Q=Q_{\mathrm{II}}=nC_{V,\mathrm{m}}(T_3-T_2)=-44.54\ \mathrm{kJ}$$

$$\Delta S=\Delta S_{\mathrm{II}}=nC_{V,\mathrm{m}}\ln(T_3/T_2)=-115.56\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}}$$

2. 在恒压下设计如下过程：



则　$\Delta S=\Delta S_1+\Delta S_2+\Delta S_3$

$=nC_{p,\mathrm{m}}(\text{水})\ln(T_2/T_1)+n\Delta_{\mathrm{fus}}H_{\mathrm{m}}/T_2+nC_{p,\mathrm{m}}(\text{冰})\ln(T_1/T_2)$

$=20.633\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}$

$$\Delta G=\Delta H_{\mathrm{m}}+T_1\Delta S=-214.2\ \mathrm{J}$$

因　　$\Delta G_{T,p,W'=0}<0$

故　在此条件下水凝固为冰能自动进行

3. (1) 设反应　　$AB(g) \rightleftharpoons A(g) + B(g)$

平衡时各物质的量　$(1-\alpha)\mathrm{mol}$　　$\alpha\mathrm{mol}$　　$\alpha\mathrm{mol}$

总物质的量为: $\sum n_{\mathrm{B}}=(1+\alpha)\mathrm{mol}$ ，且$\sum \nu_{\mathrm{B}}=1$

因 $$K^{\ominus}=K_n\left(\frac{p}{p^{\ominus}\sum n_B}\right)^{\sum\nu_B}=\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{p}{p^{\ominus}}$$

故 $$\alpha=\left[\frac{K^{\ominus}}{K^{\ominus}(p/p^{\ominus})}\right]^{1/2}=6.325\times10^{-5}$$

(2) $\Delta_r G_m^{\ominus}(373\text{K})=-RT\ln K^{\ominus}(373\text{K})=57840\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_r H_m^{\ominus}(373\text{K})=\Delta_r G_m^{\ominus}(373\text{K})+T\Delta_r S_m^{\ominus}(373\text{K})=104.7\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) 当 p=200kPa，α=0.1%时，

$$K^{\ominus}(T_2)==\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}\frac{p}{p^{\ominus}}=2\times10^{-6}$$

$$\ln\frac{K^{\ominus}(T_2)}{K^{\ominus}(T_1)}=\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{2\times10^{-6}}{8.1\times10^{-9}}=\frac{104.7\times10^3}{8.314}\left(\frac{1}{373}-\frac{1.}{T_2}\right)$$

故 $$T_2=446\ \text{K}$$

4. (1) $$p_A=py_A$$

$$p=p_A^*x_A+p_B^*(1-x_A)$$

联立两式化简得

$$x_A=\frac{p_B^*y_A}{p_A^*+(p_B^*-p_A^*)y_A}=0.667$$

$$x_B=0.333$$

$$p=[40\times0.667+120(1-0.667)]\ \text{kPa}=66.6\ \text{kPa}$$

(2) $$p=p_A^*x_A+p_B^*(1-x_A)$$

则 $$x_A=(p-p_B^*)/(p_A^*-p_B^*)=0.25$$

$$x_B=1-x_A=0.75$$

又 $$y_A=p_A/p=(40\times0.25)/100=0.1$$

$$y_B=1-y_A=0.9$$

物理化学试题(上学期)(5)

一、选择题(共 10 分)

1. 以下关系式中，哪个是不以理想气体为导出前提的?(　　)

A. $\Delta U=W+Q$　　B. pV^{γ} =常数

C. $W=nRT\ln(V_1/V_2)$　　D. $C_{p,\mathrm{m}}-C_{V,\mathrm{m}}=R$

2. 对于双原子理想气体，摩尔热容商 $\gamma=(C_{p,\mathrm{m}}/C_{V,\mathrm{m}})$应等于(　　)。

A. 1.40　　B. 1.67　　C. 1.00　　D. 2.00

3. 对 CO_2(g)的不可逆循环过程，(　　)。

A. $\Delta H=0$，$\Delta G=0$　　B. $\Delta H=0$，$\Delta G>0$

C. $\Delta H>0$，$\Delta G=0$　　D. $\Delta H>0$，$\Delta G<0$

4. 在系统经历任意不可逆过程后，该系统的熵变ΔS(　　)。

A. 一定大于零　　B. 一定小于零

C. 一定等于零　　D. 可能大于零也可能小于零

5. 二组分理想液态混合物的总蒸气压必定(　　)。

A. 与溶液的组成无关

B. 介于二纯组分的蒸气压之间

C. 大于任一纯组分的蒸气压

D. 小于任一纯组分的蒸气压

6. 某化学反应，已知其$\Delta_r C_{p,\mathrm{m}}>0$，则该化学反应的 $\Delta_r H_{\mathrm{m}}^{\ominus}$ 数值随温度升高而(　　)。

A. 升高　　B. 降低　　C. 不变　　D. 不能确定

7. 对于理想气体，下列关系式中不正确的是(　　)。

A. $(\partial H/\partial p)_T=0$　　B. $(\partial U/\partial V)_T=0$

C. $(\partial H/\partial T)_V=0$　　D. $(\partial H/\partial V)_T=0$

8. 由 $CaCO_3$(s), CaO(s), $BaCO_3$(s), BaO(s)及 CO_2(g)所构成的平衡系统，其自由度数为(　　)。

A. 3　　B. 2　　C. 1　　D. 0

9. 水蒸气在 100℃、101325Pa 下液化，该过程应有(　　)。

A. $\Delta H=0$　　B. $\Delta S=0$　　C. $\Delta A=0$　　D. $\Delta G=0$

10. 双参数普遍化压缩因子图的建立是基于(　　)。

A. 范德华方程　　B. 理想气体状态方程

C. 对应状态原理　　D. 真实气体可以被液化

二、判断下列命题的对错，并简要说明理由(共 15 分)

1. 尽管 Q 和 W 都是途径函数，但$(Q+W)$的数值与途径无关。

2. 对理想气体的等压过程，可用公式$\Delta U = nC_{V,\mathrm{m}}\Delta T$ 来计算其热力学能变，对范德华气体，则不行。

3. 溶剂遵守拉乌尔定律，溶质遵守亨利定律的二组分溶液是理想溶液。

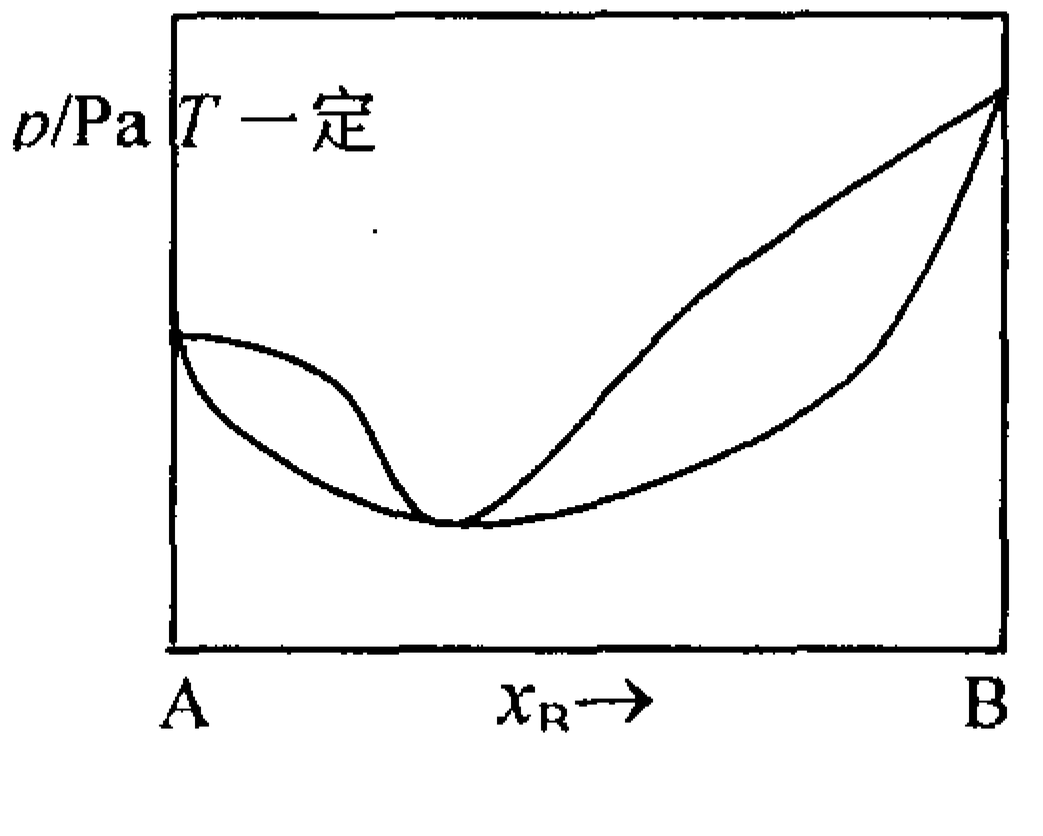
4. $\mu(\mathrm{H_2O, l, 101℃, 101325Pa}) < \mu(\mathrm{H_2O, g, 101℃, 101325Pa})$

5. $(\partial A/\partial n_\mathrm{B})_{T,V,n_{\mathrm{C}\neq\mathrm{B}}}$ 这一偏微分，虽不是表示偏摩尔量，却是表示化学势。

三、回答或证明问题（共 30 分）

1. 定温定压下的聚合反应多为吸热反应还是放热反应？说明理由。

2. 对任一绝热不可逆过程，可否设计一个绝热可逆过程来计算其熵变？说明理由。



3. 试证明 p-V 图上两条绝热线不会相交。

4. 右图为二组分系统气-液平衡的压力-组成图。将其定性转化为温度-组成图。该系统经精馏后，塔顶将得何组分？

5. 试证明外压对水的饱和蒸气压影响很小。

四、计算题（共 30 分）

1. 一个带活塞(摩擦及质量均可忽略)的绝热汽缸中有

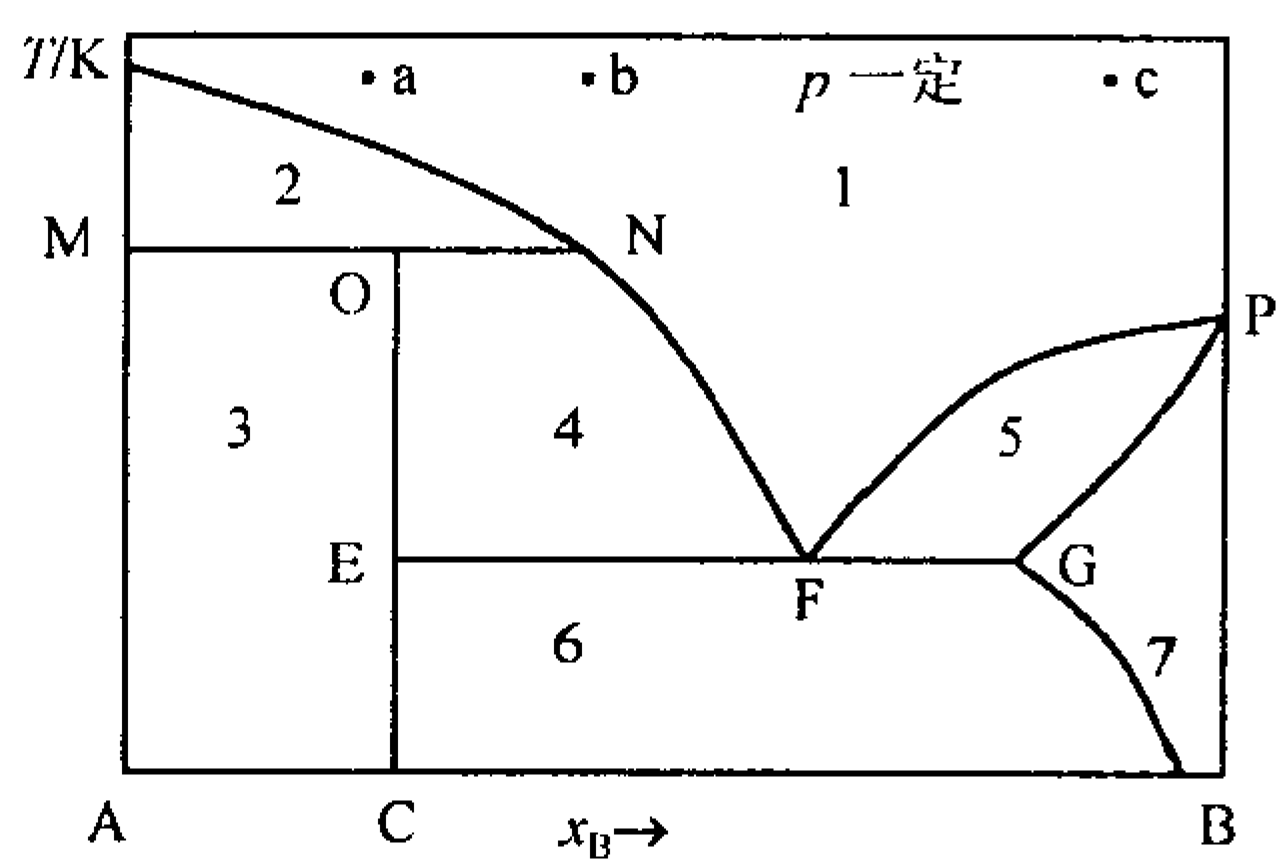
1mol、300K、1 MPa 的 Ar(g)，令其反抗恒定为 0.2 MPa 的外压膨胀至平衡，计算这一过程的 W、Q、ΔU、ΔH 和ΔS。

2. 碳酰氯[$COCl_2$ (g)]的浓度超过 0.1×10^{-6}g · dm^{-3} 时便会使人中毒。用氯消毒后游泳池的上方，氯气的分压是 0.1 Pa，抽烟者的肺中一氧化碳的分压是 0.1 Pa。已知 $\Delta_f G_m^\ominus(COCl_2,g,298K)=-205\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_f G_m^\ominus(CO,g,298K)=-137\ kJ\cdot mol^{-1}$，试用计算结果讨论抽烟者在用氯消毒后的游泳池中游泳时中毒的可能性。

3. 在某一温度下，将碘溶解于 CCl_4 中。当碘的物质的量分数在 0.01~0.04 范围内时，此溶液符合稀溶液规律。实验测得与液相中物质的量分数为 0.03 和 0.5 的碘平衡的气相中的碘的蒸气压分别为 1.638 kPa 和 16.72 kPa。当碘的物质的量分数为 0.5 时，求溶液中碘的活度及活度系数。

五、相图分析题（共 15 分）

下图为 A、B 二元凝聚系统相图。标出各相区的稳定相及自由度，指出各三相线及三相平衡关系，分别画出 a、b、c 三系统的冷却曲线。



参 考 解 答

一、选择题

1. A　2. A　3. A　4. D　5. B　6. A　7. C　8. D
9. D　10. C

二、判断下列命题的对错，并简要说明理由

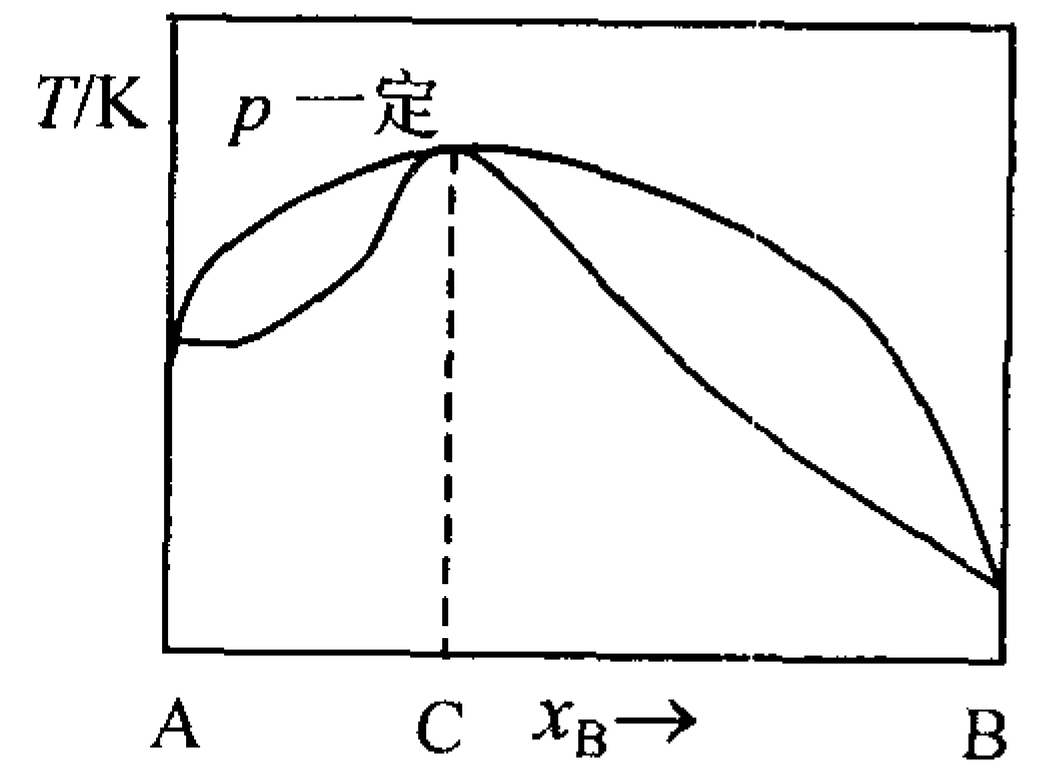
1. 对。$Q+W=\Delta U$，热力学能 U 是状态函数，ΔU 是状态函数变，与途径无关。
2. 对。理想气体的热力学能 U 只是温度的函数，$C_{V,m}$ 可视为常数，范德华气体无上述二性质，故不行。
3. 错。理想稀溶液与题意相符，理想液态混合物中任一组分在整个浓度范围内都符合拉乌尔定律。
4. 错。由气、液、固相的化学势与温度的关系式知，$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S_m$，

   且 $S_m(g) > S_m(l) > S_m(s)$，故气相线较液相线陡，两相平衡时化学势相等，高于正常相变温度时，气相更稳定，恒温恒压下化学势最低的相为稳定相。
5. 对。偏摩尔量必须等温等压，化学势定义为特性函数的偏微分。

三、回答或证明问题

1. 多为放热反应。根据吉布斯函数判据，等温等压不做非体积功的聚合过程能实现，必有$\Delta G_{T,p} \leqslant 0$；等温下，$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$，聚合反应时体系变得更有序，混乱度减少，即$\Delta S<0$，可见$\Delta H<0$，所以，聚合反应为放热反应。
2. 由熵增原理，$(\Delta S)_{绝热} \geqslant 0$，不等式适用于不可逆过程，等式适用于可逆过程。从相同始态出发（始态熵记为 S_1），分别经绝热不可逆过程和绝热可逆过程到达终态，终态熵分别记为 S_2 和 S_2'，$S_2-S_1>0$ 而 $S_2'-S_1=0$，故有 $S_2'<S_2$。这两个终态的熵不同，所以，不可能是同一终态。
3. 在 p-V 图上，若两条绝热线相交，这两条绝热线与一条等温线能构成一个循环。此循环在不产生其它变化的情况下，能够由单一热源吸热(因为只有一个等温过程从一个热源吸热)，使之完全转化为功(因为循环过程$\Delta U=0$，$W=Q$)，从而与热力学第二定律的开尔文说法相矛盾，故两条绝热线不可能相交。
4. 由压力-组成图，B 物质的饱和蒸气压高于 A 物质，故在温度-组成图中，A 物质的沸点高于 B 物质，并且图中出现一最高点(对应于压力-组成图中的最低点)，具有该点组成 C 的混合物称恒沸混合物，对应的温度称

最高恒沸点。若液态混合物组成落在 B、C 之间，则经精馏后，在塔顶能得到纯物质 B；若液态混合物组成落在 A、C 之间，则经精馏后，在塔顶能得到纯物质 A。都不能同时得到两个纯组分。



5. 恒温时，$dG = Vdp$，从而有 $V_m(l)dp(l) = V_m(g)dp(g)$，即 $dp(g)/dp(l) = V_m(l)/V_m(g)$。由于 $V_m(l) \ll V_m(g)$，故液体外压对饱和蒸气压的影响甚微。

四、计算题

1. T_1=300K，p_1=10^6 Pa，$p_2 = p_{外} = 2\times10^5$ Pa，$C_{V,m}$=(3/2)R

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1} = 0.002494\ \text{m}^3$$

$$Q=0,\quad \Delta U = -W$$

则
$$nC_{V,m}(T_2-T_1) = p_{外}(V_2-V_1)$$

又
$$p_2V_2 = nRT_2$$

联立解得
$$T_2 = 204K$$

故
$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2-T_1) = -1197\ \text{J}$$

$$W = 1197\ \text{J}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2-T_1) = n(C_{V,m}+R)(T_2-T_1) = -1995\ \text{J}$$

$$\Delta S = nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nR\ln\frac{p_1}{p_2} = 5.365\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

2. 对于反应
$$CO(g) + Cl_2(g) \Longrightarrow COCl_2(g)$$

根据
$$\Delta_r G_m^\Theta = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\Theta(B)\quad 得$$

$$\Delta_r G_m^\Theta(289K) = \Delta_f G_m^\Theta(COCl_2, g, 289K) - \Delta_f G_m^\Theta(CO, g, 289K) - \Delta_f G_m^\Theta(Cl_2, g, 289K)$$

$$= [-205 - (-137) - 0]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -68\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$K^\Theta = \exp(-\Delta_r G_m^\Theta / RT) = 8.3\times10^{11}$$

则
$$p(COCl_2) = K^\Theta p(CO)p(Cl_2)/p^\Theta = 8.3\times10^4\ \text{Pa}$$

显然，远大于危险线 $p^{\ominus}\times10^{-7}=1\times10^{-2}\,\text{Pa}$。故中毒的可能性很大。

3. 据题意，碘的物质的量分数在 0.01~0.04 范围内时，此溶液符合稀溶液规律，当 $x(I_2)=0.03$ 时，由亨利定律 $p(I_2)=k_x x(I_2)$ 得

$$k_x = p(I_2)/x(I_2) = [1.638\times10^3/0.03]\text{Pa} = 5.46\times10^4\,\text{Pa}$$

所以，当 $x(I_2)=0.5$ 时

$$a(I_2)=p(I_2)/k_x = 16.72/54.6 = 0.3062$$

$$\gamma(I_2)=a(I_2)/x(I_2)=0.3062/0.5=0.6125$$

五、相图分析题

1 区：l，自由度 2

2 区：A(s)+l，自由度 1

3 区：A(s)+C(s)，自由度 1

4 区：C(s)+l，自由度 1

5 区：α(s) + l，自由度 1

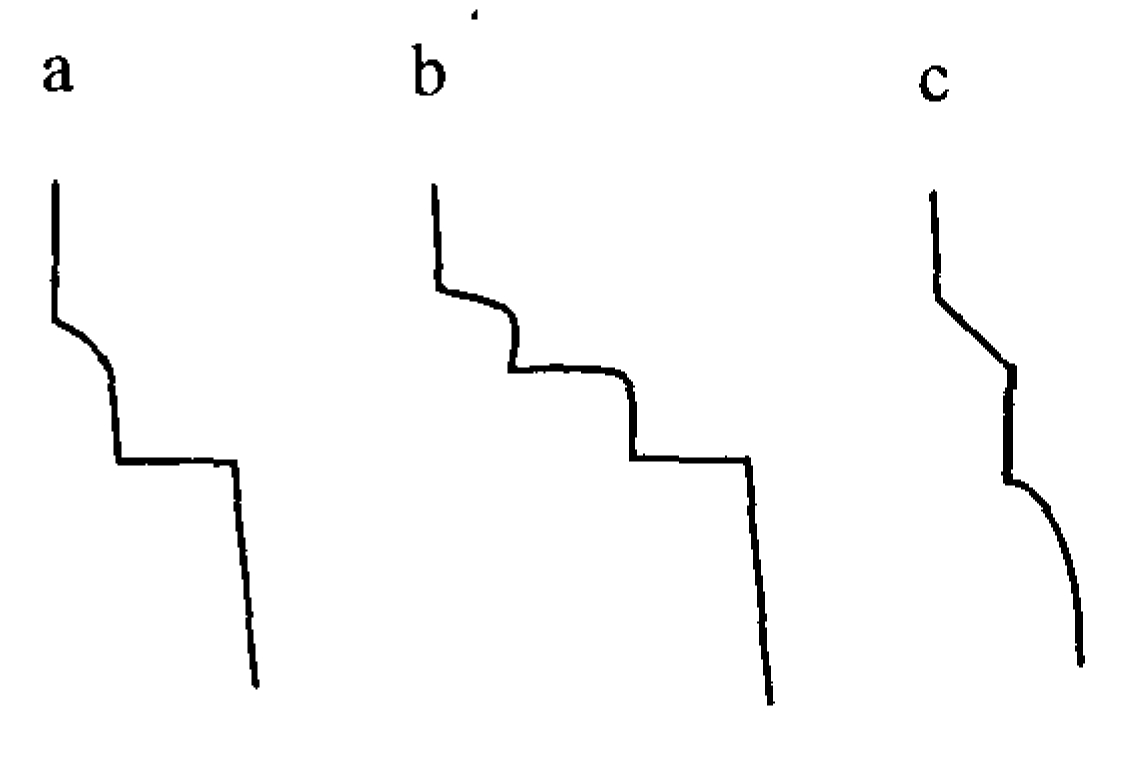
6 区：C(s) +α(s)，自由度 1

7 区：α(s)，自由度 2

三相线 MON 上的三相平衡关系为：$l + A(s) \rightarrow C(s)$

三相线 EFG 上的三相平衡关系为：$l \rightarrow C(s) + \alpha(s)$

a、b、c 三系统的冷却曲线如下：



物理化学试题(下学期)(1)

一、选择题（共 30 分）

1. 用同一电导池分别测定浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的两个电解质溶液，其电阻分别为 1000Ω和 500Ω，则它们的摩尔电导率比为(　　)。

A. 1:5　　B. 5:1　　C. 10:5　　D. 5:10

2. 有 4 个浓度都是 $0.01\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的电解质溶液，其中离子平均活度系数最大的是(　　)。

A. KCl　　B. $CaCl_2$　　C. Na_2SO_4　　D. $AlCl_3$

3. 浓度均为 m 的不同价型电解质，设 1–3 型电解质的离子强度为 I_1，2–2 型电解质的离子强度为 I_2，则(　　)。

A. $I_1 < I_2$　　B. $I_1 = I_2$　　C. $I_1 = 1.5\,I_2$　　D. 无法比较 I_1 和 I_2 大小

4. 已知 $E^{\ominus}(Fe^{3+},Fe^{2+}) = 0.771\text{V}$，$E^{\ominus}(Sn^{4+},Sn^{2+}) = 0.150\text{V}$，则反应 $2Fe^{3+}(a=1) + Sn^{2+}(a=1) = Sn^{4+}(a=1) + 2Fe^{2+}(a=1)$在 25°C 时的$\Delta_r G_m^{\ominus}$为(　　)$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

A. −268.7　　B. −177.8　　C. −119.9　　D. 119.9

5. 不能用于测定溶液 pH 值的电极是(　　)。

A. 氢电极　　B. 醌氢醌电极

C. 玻璃电极　　D. Ag , AgCl(s)|Cl^-电极

6. 二级反应的速率常数的单位是(　　)。

A. s^{-1}　　B. $dm^6/(s\cdot mol^2)$　　C. $s^{-1}\cdot mol^{-1}$　　D. $dm^3/(s\cdot mol)$

7. 对于一个一级反应，如其半衰期$t_{1/2}$在 0.01s 以下即称为快速反应，此时它的速率常数 k 值在(　　)。

A. 69.32 s^{-1}以上　　B. 6.932 s^{-1}以上

C. 0.06932 s^{-1}以上　　D. 6.932 s^{-1}以下

8. 对两个活化能不相同的反应，如 $E_2>E_1$，且都在相同的温

度区内升温，则(　　)。

A. $\mathrm{d}\ln k_2/\mathrm{d}T > \mathrm{d}\ln k_1/\mathrm{d}T$　　B. $\mathrm{d}\ln k_1/\mathrm{d}T > \mathrm{d}\ln k_2/\mathrm{d}T$

C. $\mathrm{d}\ln k_2/\mathrm{d}T = \mathrm{d}\ln k_1/\mathrm{d}T$　　D. $\mathrm{d}k_2/\mathrm{d}T > \mathrm{d}k_1/\mathrm{d}T$

9. 某反应在一定条件下的平衡转化率为 25.3%，当有催化剂存在时，其转化率应是(　　)。

A. 大于 25.3%　　B. 小于 25.3%

C. 等于 25.3%　　D. 不确定

10. 半径为 1×10^{-2}m 的球形肥皂泡的表面张力为 $0.025\mathrm{N \cdot m^{-1}}$，其附加压力为(　　) $\mathrm{N \cdot m^{-2}}$。

A. 0.025　　B. 0.25　　C. 2.5　　D. 10

11. 对于亲水性固体表面，其表面张力间的关系是(　　)。

A. σ(固-水)>σ(固-空气)　　B. σ(固-水)<σ(固-空气)

C. σ(固-水)=σ(固-空气)　　D. 不能确定

其固液间的接触角θ是(　　)。

A. θ>90°　　B. θ=90°　　C. θ=180°　　D. θ<90°

12. 气体在固体表面上发生吸附过程时，吉布斯函数如何变化？

A. $\Delta G>0$　　B. $\Delta G<0$　　C. $\Delta G=0$　　D. $\Delta G\leqslant 0$

13. 明矾净水的主要原理是(　　)。

A. 电解质对溶胶的聚沉作用　　B. 溶胶的相互聚沉作用

C. 电解质的敏化作用　　D. 电解质的对抗作用

14. 对溶胶系统带正电的 $Fe(OH)_3$ 和带负电的 Sb_2S_3 的相互作用，下列说法正确的是(　　)。

A. 混合后一定发生聚沉

B. 混合后不可能聚沉

C. 聚沉与否取决于 Fe 和 Sb 结构是否相同

D. 聚沉与否取决于正、负电量是否接近或相等

15. 对 As_2S_3 负溶胶，若用 $AlCl_3$ 使其聚沉，则所需最小浓度约为 0.093 $\mathrm{mol \cdot m^{-3}}$，若改用 $Al_2(SO_4)_3$ 使其聚沉，则所需最小

浓度约为(　　)$mol \cdot m^{-3}$。

A. 0.188　　B. 0.094　　C. 0.047　　D. 0.00013

二、填空题（共 20 分）

1. 某溶液含 $LaCl_3$ 和 NaCl 均为 0.025 $mol \cdot kg^{-1}$，则其离子强度为________$mol \cdot kg^{-1}$。

2. 若将反应 $Sn^{2+}+Pb^{2+} = Sn^{4+}+Pb$ 设计成可逆电池反应，则其电池表达式为____________________。

3. 电池 $Pt,H_2(10kPa)|HCl(1.0\ mol \cdot kg^{-1})|H_2(100kPa),Pt$ 是否为自发电池？____。$E=$ ____V。

4. 电池放电时，随电流密度增加，阳极电势变得更____，阴极电势变得更____，正极变得更____，负极变得更____。

5. 实验测得反应 $2A+B \longrightarrow 2C+D$ 的速率方程为 $r = k[A][B]$；反应历程为

$$A + B \xrightarrow{k_1} C + F \quad (慢)$$
$$A + F \xrightarrow{k_2} C + D \quad (快)$$

则 k_1 与 k 的关系为__________。

6. 由经验规则“温度每增加 10K，反应速率增加 2 倍”可知，在 T_1=298K 和 T_2=308K 时符合这规则的活化能值 E_a=__________。

7. 若增加离子强度，对下列反应的速率常数的影响是：

(1) $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + Hg^{2+}$　　____________

(2) $CH_3COOC_2H_5 + OH^-$　　____________

(3) $Fe^{2+} + [Co(C_2O_4)_3]^{3-}$　　____________

(4) $CH_3Br + 2H_2O$　　____________

8. 表面活性剂的结构特征是____________。

9. 溶胶是热力学______系统，动力学______系统；而高分子溶液是热力学______系统，动力学______系统。

10. 以 KI 和 $AgNO_3$ 为原料制备 AgI 溶胶时，如果 KI 过量，则制得的 AgI 胶团结构为______________________；若 $AgNO_3$ 过

量，则制得的 AgI 胶团结构为________________。

三、计算题（共 30 分）

1. (10 分) 298K 时，某一电导池中充以 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 KCl 溶液（其κ=0.14114$S \cdot m^{-1}$），其电阻为 525Ω，若在电导池内充以 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$ 的 $NH_3 \cdot H_2O$ 溶液，则电阻为 2030Ω。

(1) 求该溶液的电离度；

(2) 若该电导池充以纯水，电阻为若干？已知这时纯水的电导率为 2×10^{-4} $S \cdot m^{-1}$。$\Lambda_m^{\infty}(OH^-)=1.98\times10^{-2}$ $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$，$\Lambda_m^{\infty}(NH_4^+)=73.4\times10^{-4}$ $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$。

2. (10 分) 已知电池反应 $2Fe^{3+} + Sn^{2+} \xlongequal{} 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$。

(1) 写出电池表达式及电极反应；

(2) 已知 $E^{\ominus}(Sn^{4+}, Sn^{2+})$=0.15V，$E^{\ominus}(Fe^{3+}, Fe^{2+})$=0.771V，计算 298K 时电池的标准电动势；

(3) 计算 298K 时反应的标准平衡常数。

3. (5 分) 乙酸乙酯水解反应用盐酸催化时，速率 $r = k$[酯][HCl]，25°C 时速率常数 $k=2.80\times10^{-5}$ $mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$，试问若[酯]= 0.1 $mol \cdot dm^{-3}$，[HCl]= 0.01 $mol \cdot dm^{-3}$，反应的半衰期为多少？

4. (5 分) 醋酸酐的分解反应是一级反应，该反应的活化能 E_a=144348$J \cdot mol^{-1}$，已知 284°C 时这个反应的 $k=3.3\times10^{-2}$ s^{-1}，现要控制此反应在 10min 内转化率达到 90%，试问反应温度要控制在多少度？

四、问答题（共 20 分）

1. (5 分) 用 Pt 为电极，通电于稀 $CuSO_4$ 溶液，指出阴极部、中部、阳极部溶液的颜色在通电过程中有何变化？若改用 Cu 作电极，三个部分溶液颜色变化又将如何？

2. (5 分) 一溶液 pH=7，含 Cl^-，其活度为 0.1，若 O_2 在 Pt 电极上的超电势为 0.72V，试问：298K 下此溶液插入 Pt 电极电解时，阳极上哪一种离子先析出？已知 $E^{\ominus}(Cl_2/Cl^-)$=1.3596V，

$E^{\ominus}(O_2/OH^-)=0.401V$。

3. (5 分) 由曲率半径的正、负号，比较在一定温度下，凸的弯月面，凹的弯月面的蒸气压 p 与平面液体的饱和蒸气压 p^* 的相对大小。

4. (5 分) 胶体是热力学的不稳定系统，但它能在相当长的时间里稳定存在，试解释原因。

参 考 解 答

一、选择题

1. B　2. A　3. C　4. C　5. D　6. D　7. A　8. A　9. C　10. D

11. B，D　12. B　13. B　14. D　15. C

二、填空题

1. 0.175
2. Pt | Sn^{4+}, Sn^{2+} ‖ Pb^{2+} | Pb
3. 非自发；　-0.0295
4. 正；　负；　负；　正
5. $k_1=k$
6. 52.9 $kJ \cdot mol^{-1}$
7. (1)增大　(2)不变　(3)减小　(4)不变
8. 两亲性
9. 不稳定；　稳定；　稳定；　稳定
10. $[(AgI)_m \cdot nI^- \cdot (n-x)K^+]^{x-} \cdot xK^+$；
    $[(AgI)_m \cdot nAg^+ \cdot (n-x)NO_3^-]^{x+} \cdot xNO_3^-$

三、计算题

1. (1) $\kappa(NH_3 \cdot H_2O) = \kappa(KCl) \times R(KCl)/R(NH_3 \cdot H_2O)$

$$= 3.65 \times 10^{-2}\ S \cdot m^{-1}$$

$$\Lambda_m(NH_3 \cdot H_2O) = \kappa(NH_3 \cdot H_2O)/c = 3.65 \times 10^{-4}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty}(NH_3 \cdot H_2O) = \Lambda_m^{\infty}(NH_4^+) + \Lambda_m^{\infty}(OH^-)$$

$$= 2.714 \times 10^{-2}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$$

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^{\infty} = 0.01345$$

(2) $R(H_2O) = \kappa(KCl)R(KCl)/\kappa(H_2O) = 3.7\times10^5\Omega$

2. (1) $Pt|Sn^{4+}(aq), Sn^{2+}(aq) \| Fe^{3+}(aq), Fe^{2+}(aq)|Pt$

负极 $Sn^{2+}(aq) \longrightarrow Sn^{4+}(aq)+2e^-$

正极 $2Fe^{3+}(aq)+2e^- \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq)$

(2) $E^{\ominus}=0.621V$

(3) $\ln K^{\ominus} = zE^{\ominus}F/RT = 48.30$

$$K^{\ominus}=9.47\times10^{20}$$

3. 催化剂的浓度视为不变，则

$$r = k'[\text{酯}]$$

式中，$k' = k[HCl] = 2.80\times10^{-7}\ s^{-1}$

故 $t_{1/2} = \ln2/k' = 2.48\times10^{6}\ s$

4. $k(T)=\dfrac{1}{t}\ln\dfrac{1}{1-y}=3.8\times10^{-3}\ s^{-1}$ $\ln\dfrac{k(557K)}{k(T)}=\dfrac{E_a}{R}\left(\dfrac{1}{T}-\dfrac{1}{557}\right)$

故 $T = 521K$

四、问答题

1. Pt 为电极：阴极部变浅，中部不变，阳极部变浅；

Cu 为电极：阴极部变浅，中部不变，阳极部变深。

2. $E_{析}(Cl_2/Cl^-) = E^{\ominus}(Cl_2/Cl^-) - 0.05916\lg a(Cl^-) = 1.42V$

$E_{析}(O_2/OH^-) = E^{\ominus}(O_2/OH^-) - 0.05916\lg a(OH^-) + \eta = 1.54V$

因 $E_{析}(Cl_2/Cl^-) < E_{析}(O_2/OH^-)$

故 Cl_2 先于 O_2 析出。

3. 由 $\ln\left(\dfrac{p}{p^*}\right)=\dfrac{2\sigma M}{RT\rho}\dfrac{1}{r}$ 知，凸面：$r>0$，$p>p^*$；凹面：$r<0$，$p<p^*$。

4. 布朗运动激烈，能反抗重力的沉降作用，具动力稳定性；胶粒表面存在双电层结构，胶粒带电，具 ξ 电势，当胶粒互相接近时，同性电荷产生静电斥力，能阻碍胶粒聚结，故有较大聚结稳定性；胶粒中的离子和溶剂形成离子化膜，能阻止溶胶的聚沉。

物理化学试题(下学期)(2)

一、选择题（共 20 分）

1. 已知 Cu 的相对原子质量为 63.54,用 0.5 法拉第电量可从 $CuSO_4$ 溶液中沉淀出 Cu (　　)。

A. 16g　　B. 32g　　C. 64g　　D. 127g

2. 浓度为 b 的 $ZnCl_2$ 水溶液中，离子的平均浓度为(　　)。

A. b　　B. $\frac{3}{2}b$　　C. $\sqrt[3]{4}\,b$　　D. $2b$

3. 电解质溶液中的正、负离子的迁移数之和(　　)。

A. 等于 1　B. 大于 1　C. 小于 1　D. 不确定

4. 已知两个电极反应的标准电极电势：(1) $Cu^{2+}+2e^- \longrightarrow Cu$ $E_1^\ominus = 0.337V$；(2) $Cu^+ + e^- \longrightarrow Cu$，$E_2^\ominus = 0.521V$；则 $Cu^{2+}+e^- \longrightarrow Cu^+$的 $E^\ominus$ 等于(　　)。

A. 0.184V　　B. 0.153V　　C. 0.352V　　D. −0.184V

5. 用电动势法测 AgCl 的活度积时，应设计电池为(　　)。

A. $Pt,Cl_2(p)\,|\,HCl(aq)\,||\,AgNO_3(aq)\,|\,Ag$

B. $Ag,AgCl(s)\,|\,HCl(aq)\,||\,AgNO_3(aq)\,|\,Ag$

C. $Ag\,|\,AgNO_3(aq)\,||\,HCl(aq)\,|\,AgCl(s),Ag$

D. $Ag,AgCl(s)\,|\,HCl(aq)\,|\,Cl_2(p), Pt$

6. 对于一个化学反应，(　　)反应速度越快。

A. 活化能越小　　B. $\Delta G^\ominus$ 越负

C. $\Delta H^\ominus$ 越负　　D. 活化能越大

7. 对于反应 $A \longrightarrow B$，测得 A 的浓度与时间成直线关系，则该反应为(　　)。

A. 一级反应　B. 零级反应　C. 二级反应　D. 不确定

8. 基元反应的反应级数与反应的分子数相比(　　)。

A. 总是小　B. 总是大　C. 总是相等　D. 也许不一致

9. 不属于溶胶的动力学性质的是(　　)。

A. 电泳　　B. 扩散　　C. 布朗运动　　D. 沉降平衡

10. 在砷酸溶液中通入 H_2S 制得溶胶，对该溶胶聚沉能力最强的是(　　)。

A. $MgCl_2$　　B. $MgSO_4$　　C. NaCl　　D. KCl

二、填空题（共 20 分）

1. 电解质溶液的摩尔电导率随浓度增加__________。

2. $0.1 mol\cdot kg^{-1} LaCl_3$ 电解质溶液的离子强度为__________。

3. 科尔劳乌施定律 $\Lambda_m = \Lambda_m^{\infty}(1-\beta\sqrt{c})$ 适用于 __________。

4. 两种不同的电解质溶液在接界面两边产生的______称为________电势。

5. 用银与 $AgNO_3$ 溶液组成的浓差电池，$AgNO_3$ 浓度较_____的一端为正极。

6. 兰格缪尔吸附等温式为 $\Gamma = \Gamma_m \cdot \frac{bp}{1+bp}$，_______对 $\frac{1}{p}$ 作图得一直线，其斜率为 $\frac{1}{\Gamma_m b}$。

7. 使溶胶聚沉所需电解质________，称为电解质对溶胶的_____________值。

8. 由滑移面至溶液本体间的电势差称为_______电势，该电势的绝对值越大，溶胶越__________。

9. 对于连串反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$，B 的浓度达到最大值的时间为____________。

10.表面活性剂能使水的表面张力___________；它在表面层的浓度_______在溶液内部的浓度。

三、判断题（共 24 分）

1. 可逆电池反应的 ΔH 与反应热 Q 不相等。

2. 可以通过电导测定法求离子的平均活度系数。

3. 标准电极就是标准氢电极。

4. 浓度相同的 NaCl 和 HCl 两种溶液交界面不会产生液接电势。

5. 温度越高，电解质溶液的电阻越大。

6. 反应 $Ag^+(aq)+Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$可以通过电池放电来完成。

7. 光化学反应的量子效率一定不能大于 1。

8. 发生单分子层吸附的一定是化学吸附。

9. 平行反应 $A \begin{cases} \xrightarrow{1} B \\ \xrightarrow{2} C \end{cases}$，$E_1>E_2$，为有利于 B 的生成，可降低反应温度。

10.催化剂可以提高正反应的速率，同时降低逆反应的速率，从而加速总反应。

11. 通过超显微镜可以看到真实的胶粒。

12. 弯曲液面的附加压力与曲率半径成反比，与温度无关。

四、计算题（共 36 分）

1. (8 分) 25°C 时，测得 1.028×10^{-3} mol • dm^{-3} 的 HAc 溶液的摩尔电导率为 4.815×10^{-3} S • m^2 • mol^{-1}，查得 HAc 无限稀摩尔电导率为 3.907×10^{-2} S • m^2 • mol^{-1}，求 HAc 的电离常数。

2. (10 分) 已知电池 $Zn|Zn^{2+}||Cu^{2+}|Cu$ 在 25°C 时的电动势为 1.103V，电动势温度系数为-4.6×10^{-4}V•K^{-1}，求电池反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $K^\ominus$。

3. (8 分) 乙酸乙酯水皂化反应是二级反应，反应开始时乙酸乙酯与 NaOH 的浓度都是 0.02 mol • dm^{-3}，21°C 时，反应 25 分钟后，取出样品，立即中止反应，测得溶液的 NaOH 为 5.29×10^{-3} mol • dm^{-3}，问此反应转化率达 90%时，需多少分钟？

4. (10 分) 291K 时，丁酸水溶液的表面张力表示为 $\sigma=\sigma_0-a\ln(1+bc)$，$\sigma_0$ 是纯水的表面张力，c 为丁酸的浓度，a、b 为常数，若 $a=13.1\times10^{-3}$ N • m^{-1}，$b=19.62$ dm^3 •mol^{-1}，$c=0.20$ mol • dm^{-3}，求表面吸附量 Γ以及饱和吸附量 Γ_m。

参 考 解 答

一、选择题

1. A　2. C　3. A　4. B　5. C　6. A　7. B　8. C　9. A　10. A

二、填空题

1. 而减少

2. 0.6 $mol \cdot kg^{-1}$

3. 强电解质的稀溶液

4. 电势差；液接

5. 大

6. $\frac{1}{\Gamma}$

7. 最小浓度；聚沉值

8. 电动；稳定

9. $\frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2-k_1}$

10. 降低；高于

三、判断题

1. √　2. ×　3. ×　4. ×　5. ×　6. √　7. ×　8. ×　9. ×　10. ×　11. ×　12. ×

三、计算题

1. $\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^\infty = 0.123$

$$K_a = \frac{\alpha^2(c/c^\ominus)}{1-\alpha} = 1.77 \times 10^{-5}$$

2. 电池反应式：$Zn + Cu^{2+}(aq) = Cu + Zn^{2+}(aq)$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = (-2 \times 96500 \times 1.103)\ J \cdot mol^{-1}$$

$$= -2.13 \times 10^5\ J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = zF\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p = -88.78\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T\Delta_r S_m^\ominus = -2.39 \times 10^5\ J \cdot mol^{-1}$$

$$\ln K^\ominus = \frac{zFE^\ominus}{RT}, \quad K^\ominus = 2.16 \times 10^{37}$$

3. 由二级反应的动力学方程式 $\dfrac{1}{c_{\mathrm{A}}}-\dfrac{1}{c_{\mathrm{A},0}}=kt$，得

$$\frac{1}{5.29\times10^{-3}}-\frac{1}{0.02}=25k$$

$$\frac{1}{(1-90\%)\times0.2}-\frac{1}{0.02}=kt$$

解上方程组得　$t=80.9\ \mathrm{min}$

4. 因

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T=\frac{-ab}{1+bc}$$

故

$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c}\right)_T=\frac{abc}{RT(1+bc)}=4.32\times10^{-6}\ \mathrm{mol}\cdot\mathrm{dm}^{-2}$$

又当浓度 c 很高时，$\Gamma\to\Gamma_{\mathrm{m}}$，这时，$1+bc\approx bc$

故

$$\Gamma_{\mathrm{m}}=\frac{a}{RT}=5.42\times10^{-6}\ \mathrm{mol}\cdot\mathrm{m}^{-2}$$

物理化学试题(下学期)(3)

一、选择题（共 20 分）

1. 电解质溶液的摩尔电导率可以看作是正负离子的摩尔电导率之和，这一规律只适用于（　　）。

A. 强电解质　　B. 弱电解质

C. 无限稀溶液　　D. 摩尔浓度为 1 的溶液

2. 在 25°C 时，电池反应 $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) == H_2O(l)$ 所对应的电池的标准电动势为 $E_1^\ominus$，则反应 $2H_2O(l) == 2H_2(g)+O_2(g)$ 所对应的标准电动势 $E_2^\ominus$ 是(　　)。

A. $E_2^\ominus=-2E_1^\ominus$　　B. $E_2^\ominus=2E_1^\ominus$

C. $E_2^\ominus=-E_1^\ominus$　　D. $E_2^\ominus=E_1^\ominus$

3. 电池在恒定温度、压力和可逆情况下放电，则其与环境间的热交换为(　　)。

A. 一定为零　　B. $\Delta_r H_m$

C. $T\Delta_r S_m$　　D. 与 $\Delta_r H_m$ 和 $T\Delta_r S_m$ 均无关

4. 实验室测定电池电动势时，采用补偿法(对消法)是为了(　　)。

A. 维持回路电流保持不变

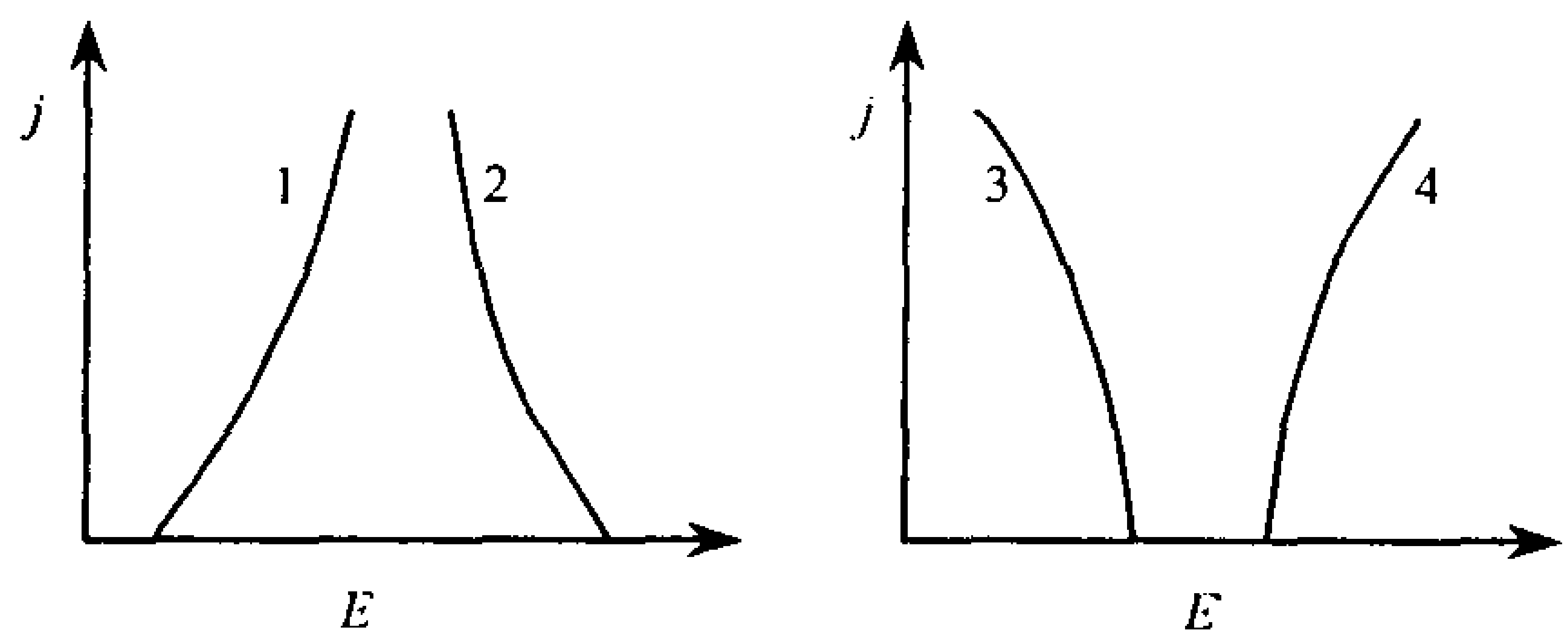
B. 维持回路电压保持不变

C. 维持回路电流接近于零

D. 维持回路电压接近于零

5. 当电流通过原电池或电解池时，电极上将因偏离平衡而发生极化，下列图形描述了这一极化现象。请指出下列图中的四条曲线哪一条曲线代表了原电池的阳极？(　　)

A. 曲线 1　　B. 曲线 2　　C. 曲线 3　　D. 曲线 4



6. 对弯曲液面(非平面)所产生的附加压力(　　)。

A. 一定等于零　　　　B. 一定不等于零

C. 一定大于零　　　　D. 一定小于零

7. BET 公式的最主要的用途之一在于(　　)。

A. 获得高压下的吸附机理　　B. 获得固体的比表面

C. 获得吸附等压线　　　　D. 获得吸附等量线

8. 下列对于催化剂特征的描述中，哪一点是不正确的？(　　)

A. 催化剂只能缩短反应达到平衡的时间而不能改变平衡状态

B. 催化剂在反应前后其化学性质和物理性质皆不变

C. 催化剂不能改变平衡常数

D. 催化剂加入不能实现热力学上不可能进行的反应

9. 在下列反应历程中(P 是最终产物，C 是活性中间物)：

$$A + B \xrightarrow{k_1} C \qquad (1)$$

$$C \xrightarrow{k_2} A + B \qquad (2)$$

$$C \xrightarrow{k_3} P \qquad (3)$$

如果 $k_2 \gg k_3$，则产物 P 生成的速率方程 $\frac{dc(P)}{dt}$ 是(　　)。

A. $\frac{k_1}{k_2}c(P)$　　　　B. $\frac{k_1k_3}{k_2+k_3}c(A)c(B)$

C. $\frac{k_1k_3}{k_2}c(A)c(B)$　　　　D. $k_3c(C)$

10. 下列哪一点不属于电动现象？(　　)。

A. 电导　　B. 电泳　　C. 电渗　　D. 沉降电势

11. 下面描述平行反应 $A\begin{cases}\xrightarrow{k_1} B\\ \xrightarrow{k_2} C\end{cases}$ 的特点中，哪一点是不正确的？(　　)

A. k_1和k_2的比值不随温度而变

B. 反应的总速率等于两个平行的反应速率之和

C. 反应产物B和D的量之比等于两个平行反应的速率比

D. 反应物消耗的速率主要决定于反应速率较大的那个反应

12. 某化学反应中反应物反应掉 7/8 所需的时间是它反应掉 3/4 所需时间的 1.5 倍，则其反应级数为(　　)。

A. 零级　　B. 一级　　C. 二级　　D. 三级

13. 酶催化反应一般在(　　)。

A. 高温高压下即可进行　　B. 常温常压下即可进行

C. 高温低压下即可进行　　D. 低温低压下即可进行

14. 光化学反应为 $A + h\nu$ $=\!=\!=$ 产物，其速率与(　　)。

A. 反应物 A 的浓度无关　　B. 反应物 A 的浓度有关

C. 反应物 A 的浓度和 $h\nu$ 都有关　　D. 产物的浓度有关

15. 法拉第定律限用于(　　)。

A. 液态电解质　　B. 无机液态或固态电解质

C. 所有液态或固态电解质　　D. 所有液态或固态导电物质

16. 在 HAc 电离常数测定的实验中，总是应用惠斯顿电桥作为电桥平衡点的指零仪器，结合本实验，下列仪器中，不能选用的是(　　)。

A. 耳机　　B. 电导率仪

C. 阴极射线示波器　　D. 检流计

17. 电导测定在实验室或实际生产上得到广泛的应用，但下列问题中哪个却是不能通过电导测定得到解决的？(　　)

A. 求难溶盐的溶解度　　B. 求弱电解质的电离度

C. 求离子平均活度系数　　D. 测定电解质溶液的浓度

18. 在下列描述一级反应的特征中，不正确的是(　　)。

A. $\ln c$ 对时间 t 作图将为一条直线

B. 半衰期与反应物起始浓度成反比

C. 反应物消耗的百分数相同时所需的时间一样(同一反应)

D. 速率常数的单位为[时间]$^{-1}$

19. 一般来说，CH_3COONa 的无限稀释摩尔电导率可通过下面哪种方法得到？(　　)

A. 滴定方法

B. 外推法(即用 Λ_m^∞ 对 $\sqrt{c}$ 作图外推到 $c=0$)

C. 通过弱电解质的 Λ_m^∞ 求得

D. 通过电导率仪测定

20. 测定溶液的 pH 值时最常用的指示电极为玻璃电极，它是(　　)。

A. 第一类电极　　B. 第二类电极

C. 氧化还原电极　　D. 氢离子选择性电极

二、填空题（共 20 分）

1. 极化作用的结果会使得阳极电势____，阴极电势____，原电池的电动势________。

2. 强电解质溶液的电导率随电解质的浓度增加_________。

3. 质量摩尔浓度为 b 的 H_2SO_4 水溶液，其离子平均活度 $a_\pm$ 与平均活度系数 $\gamma_\pm$ 及 b 之间的关系是 $a_\pm=$ ____________。

4. 表示反应速率常数与温度之间关系的阿累尼乌斯经验式适用于基元反应和__________。

5. 气相基元反应 $2A\rightarrow B$ 在一个恒容的容器中进行，$p_{A,0}$ 为 A 的初始压力，p_t 为时间 t 时反应系统的总压力，此反应的速率方程是 $\frac{dp_B}{dt}=$____________。

6. 丁铎尔效应是光射到粒子上发生_______现象引起的。

7. 在讨论固体对气体等温吸附的兰格缪尔理论中，最重要的基本假设为：吸附是__________层的。

8. 液面是曲面时，表面张力的方向与液面__________。

9. 当前在微观化学反应研究中极为有用的实验方法主要有__________、__________和__________三种。

10.表面活性物质在结构上的特点是同时具有__________基和__________基。

三、证明题（共 14 分）

1. 乙醛的离解反应 $CH_3CHO \longrightarrow CH_4+CO$ 是由下面几个步骤构成的：

(1) $CH_3CHO \xrightarrow{k_1} CH_3 + CHO$

(2) $CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{k_2} CH_4 + CH_3CO$

(3) $CH_3CO \xrightarrow{k_3} CH_3 + CO$

(4) $2\,CH_3 \xrightarrow{k_4} C_2H_6$

试用稳态法导出：

$$\frac{dc(CH_4)}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} c^{3/2}(CH_3CHO)$$

2. 已知 25°C 时，电极 $Ag^+|Ag$ 和 $Cl^-|AgCl(s)|Ag$ 的标准电极电势分别为0.7991V和0.224V。证明AgCl在水中的 $K_{sp}(AgCl) = 1.876\times10^{-10}$。

四、简答题（共 6 分）

可用什么实验方法(不考虑用光谱或波谱方法)测定反应 $AgCl(s)+\frac{1}{2}H_2(g) \longrightarrow Ag(s)+HCl(aq)$的摩尔反应焓，并说明其理论依据。

五、计算题（共 40 分）

1. (10 分) 电池 $Pt|Cl_2(g, p^\ominus)|HCl(0.1mol\cdot kg^{-1})|AgCl(s)|Ag(s)$的电池反应为 $AgCl(s) \longrightarrow Ag(s)+\frac{1}{2}Cl_2(g, p^\ominus)$，已知此电池反应的 $\Delta_r H_m^\ominus = 127\ kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r S_m^\ominus = 0.058\ kJ\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$\Delta_r G_m^\ominus$=109.72 kJ·mol^{-1}。试计算 25°C 时：(1)电池的标准电动势；

(2)电池可逆操作时分解 1mol AgCl(s)的热效应；(3)电池标准电动势的温度系数；(4) AgCl(s)分解压力。

2. (10 分) 要从溶液中析出 Zn ，直到溶液中 Zn^{2+} 浓度不超过 10^{-4} mol · dm^{-3}，同时在析出 Zn 的过程中不会有 H_2 逸出，问溶液的 pH 值至少为若干？已知在 Zn 阴极上氢开始逸出时的超电势 η_{H_2} =0.72V(可以认为 η_{H_2} 的值与溶液中电解质的浓度无关)， $E^\ominus(Zn^{2+}/Zn) = -0.7623V$。

3. (10 分) 某化合物的分解是一级反应。该反应的活化能为 $14.43\times10^4 J\cdot mol^{-1}$。已知 284°C 时该反应的速率常数为 3.3×10^{-2} s^{-1}。现在要控制此反应在 10 分钟内转化率达 90%，试问反应温度应控制在多少度？

4. (10 分) 25°C 下，Pt, $H_2(p^\ominus)|NaOH(aq)|HgO(s)|Hg(l)$ 的 $E^\ominus$=0.926V；$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -285.84$ $kJ\cdot mol^{-1}$；$H_2(g)$、$O_2(g)$、$H_2O(l)$、Hg(l)、HgO(s)的标准熵 $S_m^\ominus(J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})$分别为 130.58、205.29、69.94、77.404、70.734；则对分解反应 $HgO(s) = Hg(l)+\frac{1}{2}O_2(g)$，试求：

(1) 25°C 时氧的平衡分压；

(2) 25°C 时的标准摩尔反应焓；

(3) 假定反应焓与温度无关，HgO(s)在空气中能够稳定存在的最高温度是多少？

参 考 解 答

一、选择题

1. C　2. C　3. C　4. C　5. A　6. B　7. B　8. B　9. C
10. A　11. A　12. B　13. B　14. A　15. C　16. B　17. C　18. B
19. B　20. D

二、填空题

1. 升高；降低；减小

2. 先增加后降低

3. $\sqrt[3]{4}\,\gamma_{\pm}\dfrac{b}{b^{\ominus}}$

4. 大部分非基元反应

5. $k(2p_t - p_{A,0})^2$

6. 散射

7. 单分子

8. 相切

9. 交叉分子束；红外化学发光；激光诱导荧光

10. 亲水；亲油

三、证明题

1.
$$\frac{\mathrm{d}c(CH_4)}{\mathrm{d}t} = k_2 c(CH_3)c(CH_3CHO) \quad ①$$

$$\frac{\mathrm{d}c(CH_3)}{\mathrm{d}t} = k_1 c(CH_3CHO) - k_2 c(CH_3)c(CH_3CHO) + k_3 c(CH_3CO) - 2k_4 c^2(CH_3) = 0 \quad ②$$

$$\frac{\mathrm{d}c(CH_3CO)}{\mathrm{d}t} = k_2 c(CH_3)c(CH_3CHO) - k_3 c(CH_3CO) = 0 \quad ③$$

由③式得
$$k_2 c(CH_3)c(CH_3CHO) = k_3 c(CH_3CO) \quad ④$$

将④式代入②式得
$$k_1 c(CH_3CHO) = 2k_4 c^2(CH_3)$$

故
$$c(CH_3) = \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} c^{1/2}(CH_3CHO) \quad ⑤$$

将⑤式代入①式得：

$$\frac{\mathrm{d}c(CH_4)}{\mathrm{d}t} = k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} c^{3/2}(CH_3CHO)$$

2. 所设计的电池为：

$$Ag(s)\,|\,AgNO_3(aq)\,\|\,HCl(aq)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag$$

负极： $Ag(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + e^-$

正极： $AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$

电池反应：$AgCl(s) \longrightarrow Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

$$K_{sp}(AgCl) = \frac{c(Ag^+)}{c^\ominus} \times \frac{c(Cl^-)}{c^\ominus}$$

因 $$E^\ominus = E^\ominus(AgCl/Ag) - E^\ominus(Ag^+/Ag) = \frac{RT}{zF}\ln K_{sp}(AgCl)$$

故 $$K_{sp}(AgCl) = 1.876\times10^{-10}$$

四、简要回答题

设计该反应的电池：

$$Pt\,|\,H_2(g)\,|\,HCl(aq)\,|\,AgCl(s)\,|\,Ag$$

测定该电池电动势的温度系数$\left(\dfrac{\partial E}{\partial T}\right)_p \approx \left(\dfrac{\Delta E}{\Delta T}\right)_p = \dfrac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}$(注：取两个温度较为接近的电动势的值计算)。则

$$Q_r = zFT(\partial E/\partial T)_p,\quad \Delta_r H_m = -zFE + zFT(\partial E/\partial T)_p$$

五、计算题

1. (1) $E^\ominus = -(\Delta_r G_m^\ominus/zF) = -1.137\,V$

   (2) $Q_r = T\Delta_r S_m^\ominus = 17.29\,kJ$

   (3) $(\partial E/\partial T)_p = \Delta_r S_m^\ominus/zF = 6.018\times10^{-10}$

   (4) $\ln K_p^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus/zF = -44.289$，$K_p^\ominus = 1.709\times10^{-19}$

   而 $$K_p^\ominus = \left(\frac{p(Cl_2)}{p^\ominus}\right)^{1/2}$$

   故 $$p(Cl_2) = (K_p^\ominus)^{1/2} p^\ominus = 2.921\times10^{-36}\,kPa$$

2. 要使 H_2 不析出，则 $E(Zn^{2+}/Zn) > E(H^+/H_2)$，而

$$E(Zn^{2+}/Zn) = -0.7623 + \frac{RT}{zF}\ln a(Zn^{2+}) = -0.8806\,V$$

$$E(H^+/H_2) = -0.72 + 0.05915\lg a(H^+) = -0.72 - 0.05915pH$$

故 $$-0.8806 > -0.72 - 0.05915pH$$

$$pH > 2.715$$

3. 由阿累尼乌斯公式得

$$A = k(T_1)\exp\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) = 1.125\times10^2\,s^{-1}$$

再由一级反应的动力学方程和阿累尼乌斯公式得

$$\ln\frac{1}{1-y}=k(T_2)t=tA\exp\left(\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

故 $$T_2=520\ \mathrm{K}$$

4. (1) 题给电池的电池反应为

$$\mathrm{H_2(g)+HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+H_2O(l)} \qquad ①$$

$$(\Delta_r G_m^\ominus)_1=-zFE^\ominus=-178.81\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

题给反应 $$\mathrm{H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\longrightarrow H_2O(l)} \qquad ②$$

$$(\Delta_r H_m^\ominus)_2=-285.85\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

$$(\Delta_r S_m^\ominus)_2=S_m^\ominus(\mathrm{H_2O})-S_m^\ominus(\mathrm{H_2})-\frac{1}{2}S_m^\ominus(\mathrm{O_2})=-163.2\ \mathrm{J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}}$$

$$(\Delta_r G_m^\ominus)_2=(\Delta_r H_m^\ominus)_2-T(\Delta_r S_m^\ominus)_2=-237.2\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

① - ②式得： $$\mathrm{HgO(s)\longrightarrow Hg(l)+\frac{1}{2}O_2(g)} \qquad ③$$

则有 $$(\Delta_r G_m^\ominus)_3=(\Delta_r G_m^\ominus)_1-(\Delta_r G_m^\ominus)_2=58.406\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

又 $$(\Delta_r G_m^\ominus)_3=-RT\ln K_p^\ominus=-RT\ln\left[\frac{p(\mathrm{O_2})}{p^\ominus}\right]^{1/2}=\frac{1}{2}RT\ln\frac{p(\mathrm{O_2})}{p^\ominus}$$

故 $$p(\mathrm{O_2})=3.04\times10^{-19}\ \mathrm{kPa}$$

(2) $$(\Delta_r S_m^\ominus)_3=S_m^\ominus(\mathrm{Hg})+\frac{1}{2}S_m^\ominus(\mathrm{O_2})-S_m^\ominus(\mathrm{HgO})$$

$$=109.675\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

故 $$(\Delta_r H_m^\ominus)_3=(\Delta_r G_m^\ominus)_3+T(\Delta_r S_m^\ominus)_3=91.21\ \mathrm{kJ{\cdot}mol^{-1}}$$

(3) $$(\Delta_r G_m)_3=(\Delta_r G_m^\ominus)_3+RT\ln J_p=0$$

即 $$(\Delta_r H_m^\ominus)_3+T\left[R\ln J_p-(\Delta_r S_m^\ominus)_3\right]=0$$

故 $$T=\frac{(\Delta_r H_m^\ominus)_3}{(\Delta_r S_m^\ominus)_3-R\ln J_p}=787\ \mathrm{K}$$

物理化学试题(下学期)(4)

一、选择题（共 20 分）

1. 当以氢电极为标准电极测定任意电极的电势时，规定(　　)。

A. 298K、$E^{\ominus}(H^+/H_2)=0$　　B. 任意 T、$E^{\ominus}(H^+/H_2)=0$

C. 298K、$E(H^+/H_2)=0$　　D. 任意 T、$E(H^+/H_2)=0$

2. 电解质 $C_{\nu_+}A_{\nu_-}$ 在水溶液中全部电离：

$C_{\nu_+}A_{\nu_-} = \nu_+C^{z_+} + \nu_-A^{z_-}$。当溶液无限稀释时，其摩尔电导率之间的关系为(　　)。

A. $\Lambda_m^\infty = \nu_+\Lambda_{m,+}^\infty + \nu_-\Lambda_{m,-}^\infty$　　B. $\Lambda_m^\infty = \Lambda_{m,+}^\infty + \Lambda_{m,-}^\infty$

C. $\Lambda_m^\infty = z_+\Lambda_{m,+}^\infty + z_-\Lambda_{m,-}^\infty$　　D. 无法确定

3. 在 298K、无限稀释的水溶液中，摩尔电导率最大的是(　　)。

A. $\frac{1}{3}La^{3+}$　　B. $\frac{1}{2}Mg^{2+}$　　C. NH_4^+　　D. H^+

4. 以 Zn 为阴极电解 $ZnSO_4$ 溶液时，需考虑 H_2 在 Zn 上的超电势 η，下述关系中正确的是(　　)。

A. $E(H^+/H_2)=E(H^+/H_2,平)+\eta$

B. $E(H^+/H_2)=E(H^+/H_2,平)-\eta$

C. $E(H^+/H_2)\approx E(H^+/H_2,平)$

D. 无法确定

5. 把一滴水银滴在玻璃板上，各界面张力之间的关系为(　　)。

A. $\sigma_{g\text{-}s}>\sigma_{l\text{-}s}$　　B. $\sigma_{g\text{-}s}<\sigma_{l\text{-}s}$　　C. $\sigma_{g\text{-}s}=\sigma_{g\text{-}l}$　　D. $\sigma_{g\text{-}l}=\sigma_{l\text{-}s}$

6. 水沸腾时，所产生的气泡内的饱和蒸气压 p(　　)。

A. 大于 101.325kPa　　B. 等于 101.325kPa

C. 小于 101.325kPa　　　D. 无法确定

7. 如图：，在毛细管中装入水，如果在右端加热，毛细管中的水将(　　)。

A. 保持不动　B. 向左移动　C. 向右移动　D. 来回移动

8. 当表面活物质加入溶剂中后，所产生的结果是(　　)。

A. $\frac{d\sigma}{dc}<0$，正吸附　　B. $\frac{d\sigma}{dc}>0$，负吸附

C. $\frac{d\sigma}{dc}>0$，正吸附　　D. $\frac{d\sigma}{dc}<0$，负吸附

9. 液体在能被它润湿的毛细管中上升的高度反比于(　　)。

A. 空气的压力　　　B. 毛细管半径

C. 液体的表面张力　　　D. 液体的粘度

10. 在相同温度下，冰、铝、金三者表面张力之间的关系为(　　)。

A. σ(冰)< σ(铝)< σ(金)　　B. σ(冰)> σ(铝)> σ(金)

C. σ(冰)= σ(铝)= σ(金)　　D. σ(铝) < σ(金)< σ(冰)

11. 反应 $2A+B \longrightarrow C+D$ 的速率应表示为(　　)。

A. $\frac{dc_A}{dt}$　B. $-\frac{dc_A}{dt}$　C. $-\frac{1}{2}\frac{dc_A}{dt}$　D. $\frac{1}{2}\frac{dc_A}{dt}$

12. 基元反应 $H+Cl_2 \longrightarrow HCl+Cl$ 属于(　　)。

A. 单分子反应　　　B. 双分子反应

C. 三分子反应　　　D. 四分子反应

13. 能解释反应物分子的结构对速率常数的影响的理论是(　　)。

A. 单分子反应理论　　　B. 碰撞理论

C. 过渡态理论　　　D. 三者都是

14. 催化剂的作用是(　　)。

A. 加快正反应的速率　　　B. 提高反应物的转化率

C. 缩短反应达到平衡的时间　D. 使$\Delta G>0$ 的反应进行

15. Michaelis 机理是对下列哪种催化反应类型而言的。(　　)

A. 酸碱催化　B. 络合催化　C. 多相催化　D. 酶催化

16. 若某化学反应的反应物消耗掉 3/4 所需时间是它消耗掉 1/2 所需时间的 2 倍，则反应的级数为(　　)。

A. 零级　B. 一级　C. 二级　D. 三级

17. 根据双电层理论，溶胶在下列何种条件下最不稳定？(　　)。

A. $\xi>0$　B. $\xi=0$　C. $\xi<0$　D. 无法确定

18. 在某光化学反应中，每吸收 1mol 光子能使 1mol 反应物分子起反应，则该反应的量子效率(　　)。

A. $\Phi=1$　B. $\Phi=10$　C. $\Phi=0.1$　D. 无法确定

19. 能量零点的不同选择对热力学量不产生影响的是(　)。

A. U、H、G　B. U、H、S、C_V

C. S、C_V　D. S、A、G

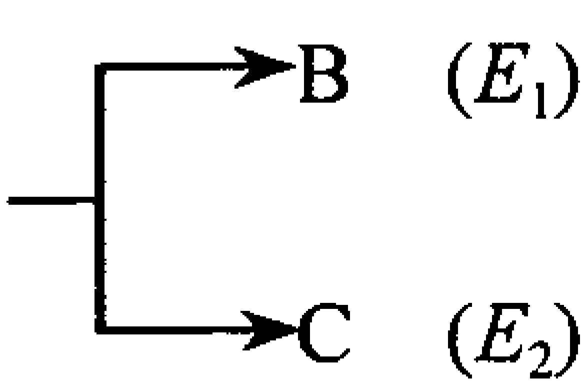
20. 从热容、蒸发焓、熔化焓以及其它相变焓的数据可以求得各物质在 298K 时的标准摩尔熵，该熵值不能称为(　　)。

A. 第三定律熵　B. 统计熵　C. 量热熵　D. 规定熵

二、填空题（共 16 分）

1. (2 分) 电解时，实际提供的电压远大于所对应的可逆电池的电动势，这是由于产生了_____；且其随电流密度的_____而显著。

2. (3 分) $0.002mol\cdot kg^{-1}$ $CaCl_2$ 溶液的离子平均活度系数 $\gamma_\pm$=______。

3. (2 分) 某平行反应 A 

，已知 $E_1>E_2$，若升高温度，则有利于获得产物______。

4. (4 分) 玻尔兹曼分布定律为_______________；其中 q 为粒子的_________________；g_i 为能级 i 的__________。

5. (3 分) KI 与过量的 $AgNO_3$ 形成溶胶，该溶胶电泳时胶粒

向____；在 KCl、$K_2C_2O_4$、$K_3Fe(CN)_6$ 三种电解质中，对该溶胶聚沉能力最大的是__________。

6. (2 分) 在过渡态理论中，概率 P 的表达式为____。

三、论证题（共 8 分）

某气相反应 B ═══ C+D 的机理如下：

$$\mathrm{B + B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_{+1}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B^* + B}$$

$$\mathrm{B^*} \xrightarrow{k_2} \mathrm{C+D}$$

试导出反应的速率方程(用 dp_C/dt 表示)；并讨论反应在高压和低压两种情况下的反应级数。

四、计算题（共 56 分）

1. (6 分) 25°C 时，将浓度为 15.81mol · dm^{-3} 的醋酸溶液注入电导池，测得电阻为 655Ω，已知电导池常数 K_{cell} 是 13.7m^{-1}，Λ_m^{∞}(HAc)=3.91S · m^2 · mol^{-1}，求给定条件下醋酸的电离度和电离常数。

2. (10 分) 在 25°C 时测得某物质的水溶液表面张力 σ 与浓度 c 之间的关系为 $\sigma=\sigma_0-bc$，其中 b 为常数，在 25°C 时 σ_0 为 72.0×10^{-3} N · m^{-1}，现测得此物质表面过剩 $\Gamma=2.165\times10^{-3}$mol · m^{-2}，试计算此溶液表面张力 σ。

3. (6 分) 1mol 双原子分子理想气体，当温度由 T_1 升至 $T_2=2T_1$ 时，若其转动惯量维持不变，计算其转动熵变。

4. (10 分) 在 25°C 时测得电池

$\mathrm{Pt}|\mathrm{H_2}(p^{\ominus})|\mathrm{H_2SO_4}(0.01\ \mathrm{mol\cdot kg^{-1}})|\mathrm{Hg_2SO_4(s)}|\mathrm{Hg(l)}$

的电动势为 0.798V。已知电池在 25°C 可逆放电 2F 时，其电池反应的 $\Delta_r S_m$ = 15J · K^{-1} · mol^{-1}，$E^{\ominus}(SO_4^{2-}/Hg_2SO_4/Hg)$=0.615V。

(1) 写出电极反应和电池反应；

(2) 计算 25°C 时该 H_2SO_4 溶液的离子平均活度系数 $\gamma_\pm$；

(3) 计算 25°C 时电池反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r H_m$、$Q_{r,m}$ 和温度系

数$(\partial E/\partial T)_p$。

5. (18 分) 实验测得某气相热分解反应的半衰期与初始压力的关系如下：

$p_{A,0}$/kPa	$t_{1/2}$/s	T/K
47.9	410	773
21.8	876	773

(1) 试确定此反应的级数和 773K 时的 k；

(2) 若 $p_{A,0}$=47.9 kPa，求 773K 下反应物分解 90%所需时间；

(3) 若 $p_{A,0}$=47.9 kPa，求反应物在 10min 内分解 80%所需温度。已知 E_a=83.14 kJ · mol^{-1}。

参考解答

一、选择题

1. B　2. A　3. D　4. B　5. B　6. C　7. C　8. A　9. B　10. A

11. C　12. B　13. C　14. C　15. D　16. B　17. B　18. A　19. C　20. B

二、填空题

1. 极化现象；增大

2. 0.834

3. B

4. $n_i = \dfrac{N}{q} g_i \mathrm{e}^{-\varepsilon_i/kT}$；配分函数；简并度

5. 负(阴)极；$K_3Fe(CN)_6$

6. $P = \exp(\Delta_r^{\neq} S^{\ominus}/R)$

三、论证题

$$\mathrm{d}p_C/\mathrm{d}t = k_2 p_{B^*} \quad ①$$

而 $$\mathrm{d}p_{B^*}/\mathrm{d}t = k_{+1}p_B^2 - k_{-1}p_{B^*} - k_2 p_{B^*} = 0$$

则 $p_{B^*} = \dfrac{k_{+1}p_B^2}{k_2 + k_{-1}p_B}$，代入①式得

$$\mathrm{d}p_C/\mathrm{d}t = \frac{k_{+1}k_2 p_B^2}{k_2 + k_{-1}p_B}$$

讨论：(1) 高压下，$k_{-1}p_B \gg k_2$，$\mathrm{d}p_C/\mathrm{d}t=\dfrac{k_{+1}k_2}{k_{-1}}p_B=kp_B$，表现为一级；

(2) 低压下，$k_{-1}p_B \ll k_2$，$\mathrm{d}p_C/\mathrm{d}t=k_{+1}p_B^2$，表现为二级。

四、计算题

1.
$$\kappa=\frac{K_{\text{cell}}}{R}=2.092\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$
$$\Lambda_m=\frac{\kappa}{c}=1.32\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\alpha=\Lambda_m/\Lambda_m^{\infty}=3.38\times10^{-2}$$
$$K_a=\frac{\alpha^2(c/c^{\ominus})}{1-\alpha}=1.87\times10^{-5}$$

2. 因
$$\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}c=-b$$
则
$$\Gamma=-\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c}=\frac{bc}{RT}$$
$$bc=\Gamma RT=5.364\times10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$
故
$$\sigma=\sigma_0-bc=66.64\times10^{-3}\ \text{N}\cdot\text{m}^{-1}$$

3. 因 $S_{\text{r,m}}=R\ln\dfrac{T}{\sigma\Theta_r}+R$，$\Theta_r$ 不变

故
$$\Delta S=R\ln\frac{T_2}{T_1}=R\ln2=5.763\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4. (1) 负极：$H_2(p^{\ominus})\longrightarrow 2H^++2e^-$

正极：$Hg_2SO_4+2e^-\longrightarrow 2Hg+SO_4^{2-}$

电池反应：$H_2(p^{\ominus})+Hg_2SO_4 = 2Hg+SO_4^{2-}+2H^+$

(2) $E=E^{\ominus}-\dfrac{RT}{zF}\ln[a^2(H^+)a(SO_4^{2-})]=E^{\ominus}-\dfrac{RT}{zF}\ln a(H_2SO_4)$

$$a(H_2SO_4)=\exp\left[\frac{(E^{\ominus}-E)zF}{RT}\right]$$
$$=\exp\left[\frac{(0.615-0-0.798)\times2\times96500}{8.314\times298}\right]=6.44\times10^{-7}$$
$$\gamma_{\pm}=\frac{[a(H_2SO_4)/4]^{1/3}}{b/b^{\ominus}}=0.544$$

(3)
$$\Delta_rG_m=-zFE=-154\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -149.53\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = 4.47\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r S_m}{zF} = 7.772\times10^{-5}\ \text{V} \cdot \text{K}^{-1}$$

5. (1) $n = 1 + \dfrac{\ln(t'_{1/2}/t''_{1/2})}{\ln(p''_{A,0}/p'_{A,0})} = 1 + \dfrac{\ln(876/410)}{\ln(47.9/21.8)} \approx 2$

由
$$k = 1/(t_{1/2}p_{A,0})$$

得 $k_1 = 5.029\times10^{-5}\ \text{s}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$， $k_2 = 5.236\times10^{-5}\ \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$

$$k(773\text{K}) = \frac{1}{2}(k_1 + k_2) = 5.16\times10^{-5}\ \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$$

(2) 反应物分解 90%，即 $p_A = 0.1p_{A,0}$，有

$$t = \frac{1}{k}\left(\frac{1}{p_A} - \frac{1}{p_{A,0}}\right) = \frac{9}{kp_{A,0}} = 3641\,\text{s}$$

(3) 在 TK 时分解 80%，则

$$k(T) = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{0.2p_{A,0}} - \frac{1}{p_{A,0}}\right) = \frac{4}{tp_{A,0}} = 1.392\times10^{-4}\ \text{s}$$

因
$$\ln\frac{k(T)}{k(773\text{K})} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{773\text{K}} - \frac{1}{T}\right)$$

故
$$T = \left[\frac{1}{773\text{K}} - \frac{R}{E_a}\ln\left(\frac{k(T)}{k(773\text{K})}\right)\right]^{-1} = 837\text{K}$$

物理化学试题(下学期)(5)

一、选择题（共 15 分）

1．$K_3[Fe(CN)_6]$水溶液，其质量摩尔浓度为 b，离子平均活度系数为$\gamma_{\pm}$，则此溶液的离子平均活度 $a_{\pm}$ 等于(　　)。

A．$\gamma_{\pm}^3 b^3$　　B．$\sqrt[4]{27}\,\gamma_{\pm}^3 b^3$　　C．$\sqrt[4]{27}\,\gamma_{\pm} b$　　D．$\gamma_{\pm}^2 b^2$

2．反应 $Cu^{2+}(a_1) \longrightarrow Cu^{2+}(a_2)$ $(a_1 > a_2)$可构成两种电池：

$Cu|Cu^{2+}(a_2)\|Cu^{2+}(a_1)|Cu$　电动势为 E_1

$Pt|Cu^{2+}(a_2), Cu^{+}(a')\|Cu^{2+}(a_1), Cu^{+}(a')|Pt$　电动势为 E_2

(1) 两电池的电动势关系为(　　)；

A. $E_1=2E_2$　　B. $E_1=E_2$　　C. $E_1=(1/2)E_2$　　D. $(1/4)E_1=E_2$

(2) 对应两电池反应的$\Delta_r G_m$ 的关系为(　　)。

A. $(1/4)\,\Delta_r G_{m,1}=\Delta_r G_{m,2}$　　B. $\Delta_r G_{m,1}=(1/2)\Delta_r G_{m,2}$

C. $\Delta_r G_{m,1}=2\Delta_r G_{m,2}$　　D. $\Delta_r G_{m,1}=\Delta_r G_{m,2}$

3．已知氧存在时,臭氧的分解反应为 $2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$，其动力学方程式为 $-\dfrac{dc(O_3)}{dt}=k_1 c^2(O_3)c^{-1}(O_2)$　或 $\dfrac{dc(O_2)}{dt}=k_2 c^2(O_3)c^{-1}(O_2)$

(1) 该反应的级数为(　　)；

A. 0　　B. 1　　C. 2　　D. 无法确定

(2) k_1 与 k_2 的关系为(　　)。

A. $2k_1=3k_2$　　B. $k_1=k_2$　　C. $3k_1=2k_2$　　D. 无法确定

4. 某反应物反应掉 1/2 所需时间是反应掉 1/4 所需时间的 2 倍，则此反应级数是(　　)。

A．1　　B．3　　C．2　　D．0

5. 利用反应 $A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{3} C$ 合成物质 B, 若提高温度对提高产物 B 的产率有利，则表明活化能(　　)。

A. $E_2 > E_1, E_2 > E_3$　　B. $E_1 > E_2, E_1 > E_3$

C. $E_1 < E_2, E_1 < E_3$　　D. $E_3 > E_1, E_3 > E_2$

6. 液体中气泡内的蒸气压 p_r 与平液面上方的蒸汽压 p 的关系为(　　)。

A. $p_r = p$　　B. $p_r < p$　　C. $p_r > p$　　D. 无法确定

7. 溶液表面层对溶质 B 发生吸附，若 c_B(表面浓度)$<c_{B,0}$(本体浓度)，则(　　)。

A. 称为负吸附，溶液的表面张力 σ 增加

B. 称为正吸附，溶液的表面张力 σ 增加

C. 称为负吸附，溶液的表面张力 σ 下降

D. 称为正吸附，溶液的表面张力 σ 下降

8. 憎液溶胶紧密层与扩散层分界处同溶液本体间的电势差称为(　　)。

A．液体接界电势　　B．Stern 电势

C．热力学电势　　D. ξ 电势

9. 下面关于催化剂的叙述中，不正确的是(　　)。

A. 催化剂不影响平衡常数

B. 催化剂降低了反应的活化能

C. 催化剂加速反应但不参与反应

D. 催化剂只加速热力学上可行的反应

10. 溶液中的反应因电解质的加入使离子强度发生改变，从而影响反应速率。对于下述反应:

$$[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + OH^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Br^-$$

在系统中加入 NaCl 将使反应速率(　　)。

A. 减少　　B. 不改变　　C. 增加　　D. 不确定

11. 电解时主要承担电量迁移任务的离子与首先在电极上发生反应的离子间有什么关系? (　　)

A. 有某种关系　　B. 有无关系视相对电迁移的大小而定

C. 没有任何关系　　D. 两者总是一致的

12. 同一物质的微小晶粒与大块晶体相比较，下列说法中不正确的是(　　)。

A. 微小晶体的饱和蒸气压大　B. 微小晶体的表面张力不变

C. 微小晶体的溶解度小　D. 微小晶体的熔点较低

13. 不属于憎液溶胶的最基本特性的是(　　)。

A. 分散性　B. 聚结不稳定性

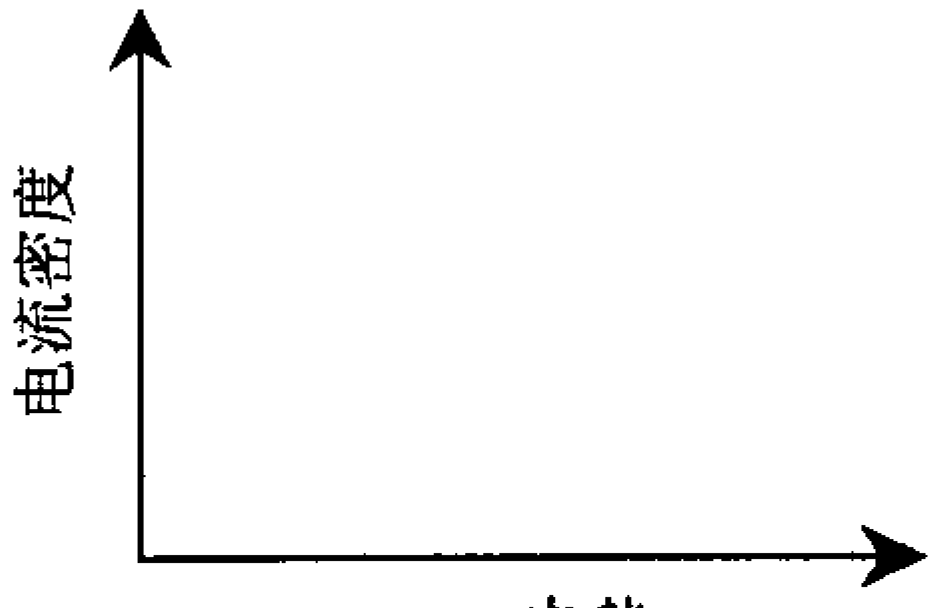
C. 动力学稳定性　D. 多相性

二、回答问题（共 30 分）

1. 将 $FeCl_3$ 水溶液加热水解得到 $Fe(OH)_3$ 溶胶，试写出 $Fe(OH)_3$ 胶团结构示意图，此溶胶在通电后的电泳池中会产生何现象？ 判断 NaCl、$MgCl_2$ 、Na_2SO_4、$MgSO_4$ 四种盐中哪一种盐对聚沉上述溶胶最有效，说明理由。

2. 把水的生成反应 $H_2(g,100kPa) + \frac{1}{2}O_2(g,100kPa) \longrightarrow H_2O(l)$ 设计成原电池；欲求 298 K 时 $H_2O(l)$的标准摩尔生成焓，列出计算公式。

3. 在下图中画出原电池中的极化曲线，标出各电极的平衡电极电势和超电势及原电池的电动势，并标出电极名称 (正、负极和阴、阳极)



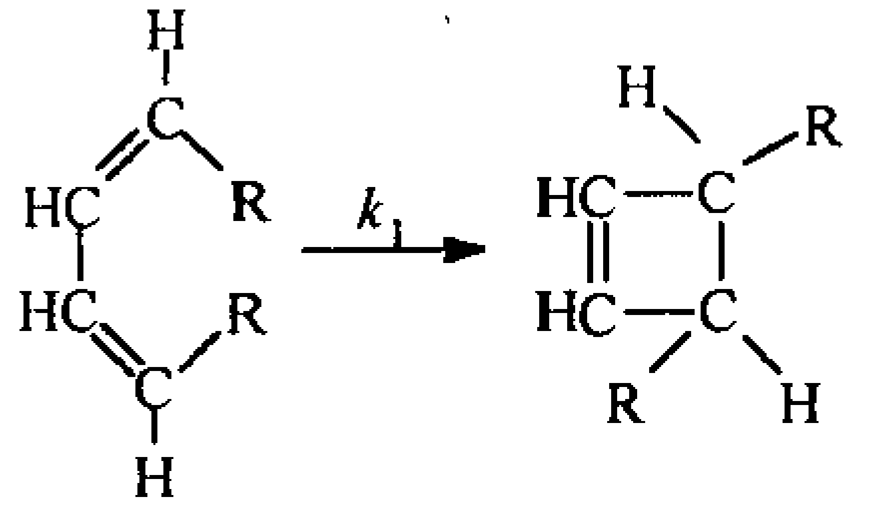
4. 对装有部分液体的毛细管（如下图）的左端加热，液体向毛细管哪一端移动？简述理由。



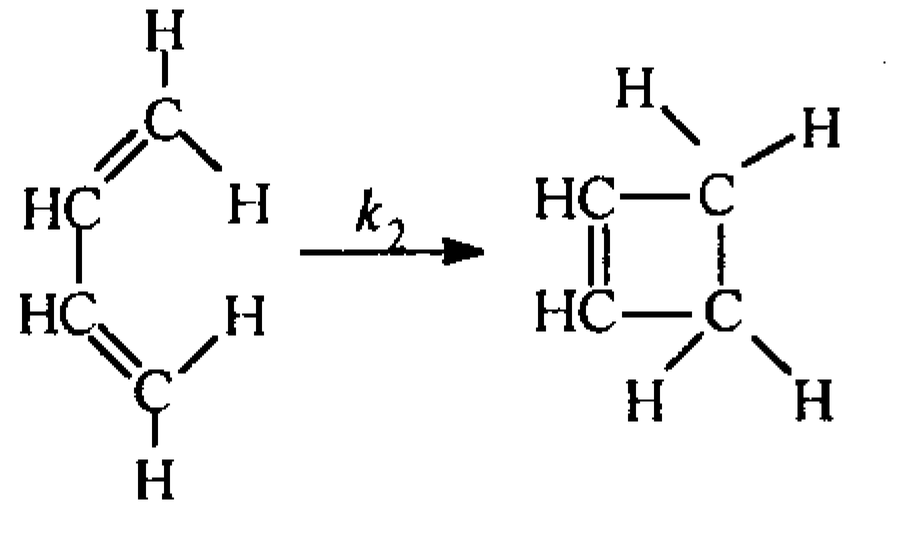
5. 我们常看到缕缕炊烟呈淡蓝色，而太阳落山时呈橙红色，请作出合理解释。

6. 已知周环反应是基元反应。对下列稠环反应(如图)，若 R 为甲基，其它条件相同，何者反应速率大?

(a)



(b)



三、计算题(共 45 分)

1. 298.15K 时，电池 Ag(s)|AgCl(s)|HCl(a)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l) 的电动势为 0.0455V，电动势的温度系数为 $(\partial E/\partial T)_p = 3.38\times10^{-4}$ $V{\bullet}K^{-1}$。

(1) 试写出电极反应和电池反应;

(2) 计算 z = 1 时该反应的$\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$ ，反应在电池中可逆进行时的过程热，以及 Ag 与 Hg_2Cl_2 直接作用时的过程热。

2. 某气相反应 A(g)$\longrightarrow$B(g)，其速率常数与温度的关系为:

$$k = 2.65\times10^{10}\,s^{-1}\exp(-9622K/T)$$

欲使 A(g)在 5 min 内转化率达到 75%,试计算反应温度应控制在多少度?

3. 用一特制的刮片机从 25℃的钠肥皂溶液中剥得面积为 A = 0.03 m^2 的表面薄层，测得此表面中层含钠肥皂为 4.013×10^{-5} mol， 同量溶剂在本体溶液中含钠肥皂为 4.000×10^{-5} mol。已知纯水在 25℃时表面张力为 72×10^{-3} $N{\bullet}m^{-1}$。设该溶液的表面张力

与浓度呈线性关系。试计算此溶液的表面张力。

四、反应速率方程的推导（共 10 分）

设气相反应 $A + 2B \longrightarrow D$ 的机理为

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C,\quad C + B \xrightarrow{k_2} D$$

式中，C 为活性中间体，浓度很小，试利用稳态近似法导出其速率方程。在恒容下，当体系处于高压和低压时，分别确定其反应级数。

参 考 解 答

一、选择题

1. C　2.(1) C, (2) D　3.(1) B, (2) C　4. D　5. B　6. B　7. A　8. B
9. C　10. A　11. A　12. C　13. C

二、回答题

1. 书写胶团结构时，首先要确定胶核，关键是正确地写出吸附在胶核表面的离子．通常是与胶核中心具有相同成分的离子被优先吸附．例如，制备 AgI 溶胶时，若 $AgNO_3$ 过量，则胶核荷正电，胶核表面吸附 Ag^+；若 KI 过量，则胶核荷负电，胶核表面吸附 I^-．用 $FeCl_3$ 水解制备 $Fe(OH)_3$ 溶胶时，与胶核具有相同成分的是 Fe^{3+}，但在水溶液中 Fe^{3+}常以中间水解产物形态存在．因此，$Fe(OH)_3$ 溶胶的胶团结构为：

$$\{[\,Fe(OH)_3]_m \cdot n\,Fe(OH)_2^+,(n-x)Cl^-\}^{x+}\cdot xCl^-$$

电泳池通电后，负极区黄棕色加深，正极区颜色变浅，表明胶核荷正电，向负极迁移．题给四种电解质中，Na_2SO_4 的聚沉值最小，聚沉最有效。聚沉能力决定于与胶粒带相反电荷的离子的价数，故硫酸盐优于氯化物；而同电性离子的价数愈高，则聚沉能力愈低，故 $MgSO_4$ 聚沉效果逊于 Na_2SO_4。

2. 设计原电池为：$Pt\,|\,H_2(g,p^{\ominus})\,|\,H^+\{a(H^+)\}\,|\,O_2(g,p^{\ominus})\,|\,Pt$

阳极(-)：$H_2(g,p^{\ominus}) \longrightarrow 2H^+\{a(H^+)\}+2e^-$

阴极(+)：$\frac{1}{2}O_2(g,p^{\ominus})+2H^+\{a(H^+)\}+2e^- \longrightarrow H_2O(l)$

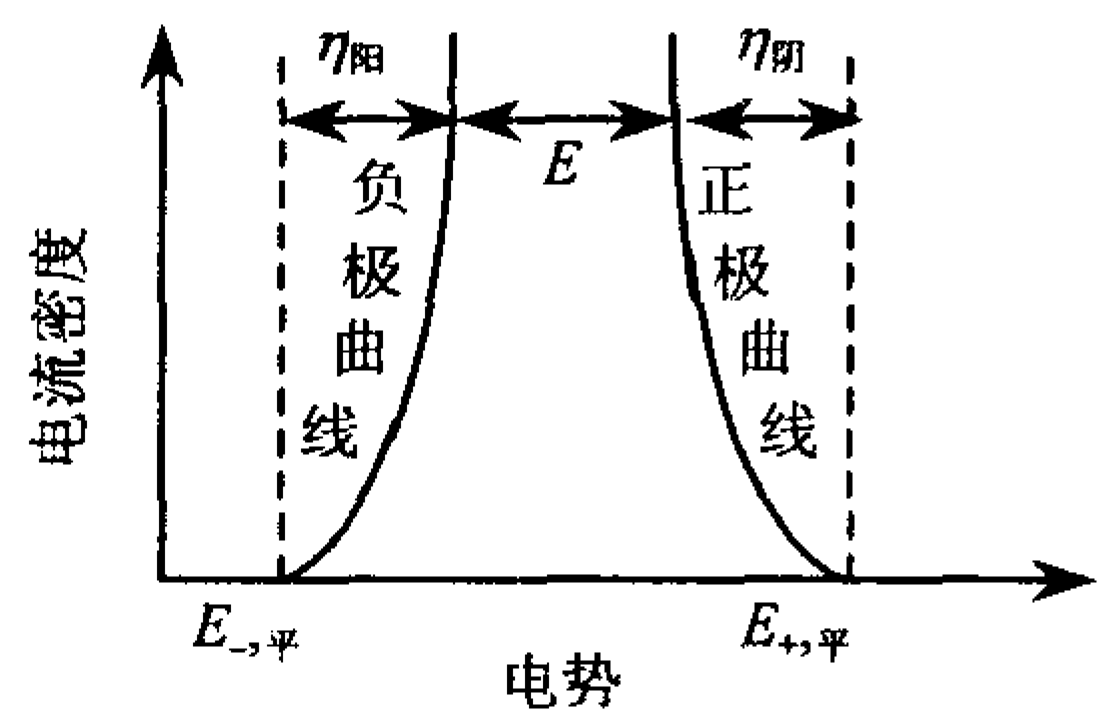
电池反应：$\frac{1}{2}O_2(g, p^\ominus) + H_2(g, p^\ominus) \longrightarrow H_2O(l)$

还可以设计成：$Pt|H_2(g, p^\ominus)|OH^-\{a(OH^-)\}|O_2(g, p^\ominus)|Pt$

298K 时，$E^\ominus = E_+^\ominus - E_-^\ominus$，$\Delta_r H_m^\ominus = -zFE^\ominus + zFT\left(\frac{\partial E^\ominus}{\partial T}\right)_p$

而 $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l)$，测得电池电动势的温度系数后，即可由上述公式求出 298K 时 $H_2O(l)$的标准摩尔生成焓。

3. 作图如下：



4. 据题意，弯曲液面的附加压力分别指向毛细管两侧。当在毛细管一端加热时，液体的表面张力 σ 减小，毛细管膨胀，r 增大，据附加压力公式 $\Delta p = 2\sigma/r$ 可知，加热端Δp 减小，破坏了力的平衡，故毛细管中的液体向右端移动。
5. 根据雷莱公式，散射光强度与入射光波长的 4 次方成反比，即波长愈短其散射光愈强。可见光中蓝、紫光波长最短，散射光最强；而红光波长最长，散射光最弱。当可见光照射溶胶时，在与入射光垂直的方向上观察呈淡蓝色，透过光则呈橙红色。缕缕炊烟、大气都是气溶胶。太阳光被烟尘散射后，在垂直方向上我们看到缕缕上升的炊烟呈淡蓝色；太阳落山时，我们看到的是透过光，故呈橙红色。
6. 周环反应有明显的立体化学属性，反应过程中必须沿键轴旋转一定角度后才能闭合成环。因此，双烯两端的基团大小对反应速率有较大影响。由于 H 比 R 所占空间小，旋转时空间位阻小，概率 P 大，故(b)的反应速率较大。

三、计算题

1. 电极反应：(−) $Ag(s)+Cl^-(a) \longrightarrow AgCl(s)+e^-$

$$(+)\ \frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s)+e^- \longrightarrow Hg(l)+Cl^-(a)$$

电池反应： $Ag(s)+\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(s) \longrightarrow AgCl(s)+Hg(l)$，$z=1$

$$\Delta_r G_m = -zFE = (-96485\times 0.0455)\mathrm{J\cdot mol^{-1}} = -4.39\times 10^3\,\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p = 32.6\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = 5.32\times 10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

反应在电池中可逆进行时的过程热：

$$Q_{r,m} = T\Delta_r S_m = (298.15\times 32.6)\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}} = 9.71\times 10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

$Ag(s)$与$Hg_2Cl_2(s)$直接作用时的过程热：

$$Q_p = \Delta_r H_m = 5.32\times 10^3\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$$

2. 由速率常数 k 的单位 s^{-1} 可知，该反应为一级反应。设 A 的转化率为 x_A，则由一级反应速率方程的积分式 $\ln\frac{c_{A_0}}{c_A}=kt$ 得

$$k = -\frac{1}{t}\ln(1-x_A) = -\frac{1}{5\times 60}\ln(1-0.75)\ = 4.62\times 10^{-3}\ \mathrm{s^{-1}}$$

由 $k = 2.65\times 10^{10}\,\mathrm{s^{-1}}\exp(-9622\mathrm{K}/T)$ 解得 $T=327.5\mathrm{K}$

3. 由吉布斯吸附量即表面过剩量 Γ 的定义可知，Γ 是在单位面积的表面层中，所含溶质物质的量与具有相同数量的溶剂的本体溶液中所含溶质的物质量之差，所以

$$\Gamma = \{(4.013\times 10^{-5} - 4.000\times 10^{-5})/0.03\}\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

$$= 0.43\times 10^{-5}\mathrm{mol\cdot m^{-2}}$$

由于该溶液的表面张力 σ 与浓度 c 呈线性关系，设此关系为

$$\sigma = \sigma_0 + bc$$

式中，σ_0 是纯水的表面张力；b 为常数，上式对 c 求导得 $\frac{\partial \sigma}{\partial c}=b$，

由吉布斯吸附公式 $\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\partial \sigma}{\partial c}$ 得

$$\frac{\partial \sigma}{\partial c} = -\frac{\Gamma RT}{c} = b$$

所以 $\sigma = \sigma_0 - \Gamma RT = (72.0\times10^{-3} - 0.43\times10^{-5}\times8.314\times298.15)\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$

$= 61.34\times10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}$

四、反应速率方程的推导

根据题给反应机理的反应速率为 $\frac{d[D]}{dt} = k_2[C][B]$，其中 C 为中间活性体且浓度很小，作稳态近似处理，则

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_{-1}[C] - k_2[C][B] = 0$$

从而有 $[C] = \frac{k_1[A][B]}{k_{-1} + k_2[B]}$，将此式代入反应速率方程得

$$\frac{d[D]}{dt} = k_2[C][B] = \frac{k_1k_2[A][B]^2}{k_{-1} + k_2[B]}$$

在恒容下，系统处于高压时，$k_{-1} \ll k_2[B]$

所以，$\frac{d[D]}{dt} = k_1[A][B]$，即反应对 D 为二级反应.

在恒容下，系统处于低压时，$k_{-1} \gg k_2[B]$

所以，$\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[A][B]^2$，即反应对 D 为三级反应.

第十八章　研究生入学考试物理化学试题

研究生入学考试物理化学试题 (1)

一、填空题 (40 分)

1. 对于 U、H、S、F 和 G 等热力学量，

(1) 在绝热定容反应器中反应，过程中不变的量是______。

(2) 在 373K 和 101325Pa 下，液体水气化过程中不变的量是______。

(3) 气体绝热可逆膨胀过程中不变的量是______。

(4) 理想气体节流膨胀过程中不变的量是______。

2. 1mol 理想气体在 298K 下，从 2×10^{-3} m^3 等温可逆膨胀到 20×10^{-3} m^3，此过程中系统的熵变 $\Delta S_{体}$=______；若此理想气体按绝热不可逆方式从 2×10^{-3} m^3 膨胀到 20×10^{-3} m^3，则环境的熵变 $\Delta S_{环}$ =______。

3. 将固体 NH_4HS 放入一抽空的容器中，反应 $NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g)+H_2S(g)$ 达到平衡后，物种数=______，独立组分数=____，相数=______，自由度数=______。

4. 克劳修斯-克拉贝龙方程的表达式为__________，它是热力学第二定律对纯物质______及_____两相平衡的应用。

5. 333K 时甲醇的饱和蒸气压是 83.4 kPa，乙醇的饱和蒸气压是 47.0kPa。若二者形成的某理想液态混合物的平衡蒸气组成为 $y_{甲醇}$=0.718，则液相组成为 $x_{甲醇}$=______。

6. 已知 298K 时 $Ag_2O(s)$ 的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$ = $-10.82kJ \cdot mol^{-1}$，则其分解反应 $Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2Ag(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$ 的

分解压为________。

7. 某反应的速率常数 k=1.62×10^{-2}min^{-1}，初始浓度为 100 mol • m^{-3}，则该反应的半衰期 $t_{1/2}$=______。

8. 反应 A + 2B ══ P 的机理如下：

$$A + B \rightleftharpoons C \qquad \text{正向速率常数为 } k_1\text{，逆向为 } k_2$$

$$C + B \longrightarrow P \qquad \text{速率常数为 } k_3$$

C 为活泼中间体,由上述机理可以导出产物 P 的生成速率 $\frac{\mathrm{d}c(\mathrm{P})}{\mathrm{d}t}$=________________。

9. Na_2CO_3 和水可以形成 Na_2CO_3 • H_2O、Na_2CO_3 • $7H_2O$ 和 Na_2CO_3 • $10H_2O$ 三种水合盐，在标准压力下，系统共存的相数最多为_______。

10. 用 0.1 mol •dm^{-3} 的 $FeCl_3$ 溶液和 0.08 mol •dm^{-3} 的 NaOH 溶液等体积混合制备的 $Fe(OH)_3$ 溶胶胶团结构为____________，在电泳实验中，该胶粒将向_____极移动。

二、证明题（7 分）

假定某实际气体服从下列状态方程：

$$pV_m=RT+\alpha p \qquad (\text{其中}\alpha\text{为大于 0 的常数}),$$

试证明该气体的 C_V 与体积无关，而只是温度的函数。

三、简述题（18 分）

1. 用对消法测定电池电动势实验中，在标准化时，检流计总是偏向某一方而调不到零点。若电位差计及标准电池均正常，则可能产生这一现象的原因有哪些?

2. 简述胶体粒子带电的原因。

3. 蒸气压与液滴半径的关系可用开尔文公式表示：

$$RT\ln(p_r/p^{\ominus})=2\sigma M/(\rho r)$$

式中，p_r 为与液滴呈平衡的饱和蒸气压；$p^{\ominus}$ 为平面液体上的饱和蒸气压；r 为液滴半径；σ为液体表面张力；ρ为液体密度；M 为液体的摩尔质量；T 为液体温度。

试用上式解释毛细管凝结现象。

四、计算题（35 分）

1. (10 分) 1 mol 理想气体由 100 kPa、10 dm^3 恒容升温至压力为 1000 kPa，再恒压压缩至体积为 1 dm^3。计算整个过程的 Q，W，ΔU，ΔH。

2. (10 分) 设计一电池，求 298K 时 AgBr(s)的活度积。已知 $E^{\ominus}$(AgBr/Ag)=0.071V，$E^{\ominus}$(Ag^+/Ag)=0.799V。

3. (10 分) 已知 A 的分解反应为一级反应，在 717K 时反应进行 20 min 后，分解了 66.66%，在 705K 时分解 66.66%需 40 min。求(1) 该反应的活化能；(2) 750K 时 A 分解 66.66%需时若干？

4. (5 分) 298.15K 时，15g 某溶质溶于 2 dm^3 溶剂中，测出该溶液的渗透压Π=0.3500 kPa，问该溶质的相对摩尔质量为多少？

参 考 解 答

一、填空题

1. (1) U；(2) G；(3) S；(4) H、U
2. 19.13 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$；0
3. 3；1；2；1
4. $\dfrac{d\ln p/p^{\ominus}}{dT}=\dfrac{\Delta_{vap}H_m^*}{RT^2}$；气-液；气-固
5. 0.589
6. 16 Pa
7. 42.8 min
8. $\dfrac{k_1k_3c_Ac_B}{k_2+k_3c_B}$
9. 3
10. $\{[Fe(OH)_3]_m\, nFe^{3+}\, 3(n-x)Cl^-\}^{3x+}\, 3xCl^-$；阴

二、证明题

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T=\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V \qquad ①$$

由 $dU=TdS-pdV$ 得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T-p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$$

代入①式得 $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=\left\{\frac{\partial}{\partial T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p\right]\right\}_V$$

$$=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V+\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$$

而由题意知

$$pV_m=RT+\alpha p,\quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{R}{V_m+\alpha},\quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V=0$$

故 $$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=0$$

三、简述题

1. 产生这一现象的原因有：①工作电池回路中接线断路；②工作电池电源不足；③工作电池或标准电池的极性接反了。
2. 胶体粒子带电的主要原因有：①电离作用。胶体粒子本身是电解质，在水溶液中由于电离而带电；②选择性吸附。由于胶体体系的比表面自由能非常大，故其粒子的吸附能力也很大。胶粒吸附正负离子量的多少主要取决于两个因素，一是水化能力弱的离子容易被固体表面吸附，而水化能力强的离子则留在溶液中；二是由难溶的离子晶体构成的胶粒，优先吸附晶体的组成离子形成不溶物。这样由于胶粒表面吸附正负离子的量不同而使胶粒带电。
3. 若在毛细管内某液体能润湿毛细管壁，则管内液面呈凹面，即 $r<0$。由开尔文公式可知，此液体的 $p_r<p^\ominus$。也就是说，对平液面尚未达到饱和的蒸气，相对于毛细管内的凹液面来讲，可能已经达到了饱和状态，这时蒸气在毛细管内将凝结成液体。这就是毛细管凝结现象。

四、计算题

1. 1 mol，T_1 $\xrightarrow{W_1,Q_1,\Delta V=0}$ 1 mol, T_2 $\xrightarrow{W_2,Q_2,\Delta p=0}$ 1mol, T_3

   100 kPa, 10dm^3 　　1000 kPa，10 dm^3 　　1000 kPa，1 dm^3

   由 $p_1V_1=p_3V_3$ 知 　　$T_1=T_3$

从而知 $\Delta U=0,\quad \Delta H=0$

$$W_1=0,\ W_2=-p(V_3-V_2)=9000\ \text{J}$$

$$W=W_1+W_2=9000\ \text{J},\qquad Q=\Delta U-W=-9000\ \text{J}$$

2. 设计电池如下

电池反应： $AgBr(s) =\!= Ag^{+}+Br^{-}$ $K_{sp}=K^{\ominus}$

阴极： $AgBr + e =\!= Ag+Br^{-}$ $E^{\ominus}=0.071V$

阳极： $Ag =\!= Ag^{+}+e$ $E^{\ominus}=0.799V$

$$E^{\ominus}=(0.071-0.799)\text{V}=-0.728\text{V}$$

$$K_{sp}=K^{\ominus}=\exp\left(\frac{zFE^{\ominus}}{RT}\right)=4.78\times10^{-13}$$

3. 对一级反应有 $k=\dfrac{\ln 1/(1-x)}{t}$

$$T_1=717\text{K},\qquad k_1=0.0549\ \text{min}^{-1}$$

$$T_2=705\text{K},\qquad k_2=0.0275\ \text{min}^{-1}$$

$$\ln(k_2/k_1)=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_a=R\ln(k_2/k_1)\left(\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\right)=\left[8.314\ln 0.5\left(\frac{717\times705}{705-717}\right)\right]\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$=2.43\times10^{5}\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$T_3=750\text{K}$$

$$\ln(k_3/k_1)=\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_3}\right)=\frac{243000}{8.314}\left(\frac{1}{717}-\frac{1}{750}\right)=1.79$$

$$k_3=0.33\ \text{min}^{-1}$$

$$t=\frac{\ln 1/(1-x)}{k_3}=3.33\ \text{min}$$

4. 由渗透压公式 $\Pi=cRT$ 得： $\Pi=\dfrac{m}{M_rV}RT$

$$M_r=\frac{mRT}{\Pi V}=\frac{15\times8.314\times298.15}{0.35\times2}=5.31\times10^{4}$$

研究生入学考试物理化学试题（2）

一、填空题（40 分）

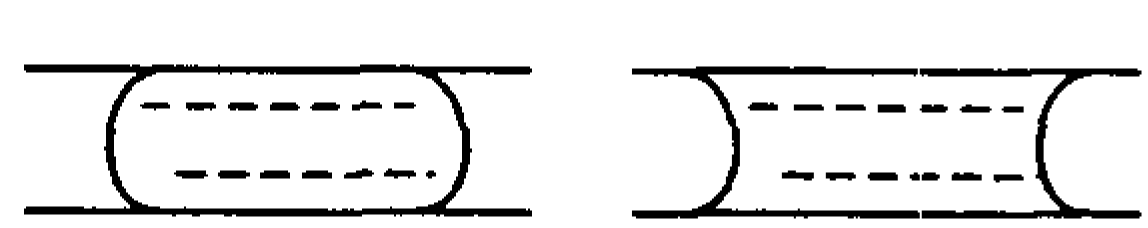
1. 在临界点，物质处在临界状态。此时物质的气液两相的密度______；气液之间的相界面______；液化热等于______；液体的表面张力等于______。

2. 由标准摩尔生成焓的定义可知______的标准摩尔生成焓等于零。由标准摩尔燃烧焓的定义可知______和______的标准摩尔燃烧焓均为零。

3. 在二组分气-液相平衡中，所谓泡点指的是______；所谓露点指的则是______。而在二组分（如 A、B）固-液相平衡中，低共熔温度指的是______；在此温度下所进行的过程表示式为______。转熔温度指的是______；在此温度下所进行的过程表示式为______。

4. 稀溶液的依数性指的是，稀溶液中，溶剂的蒸气压下降，______、______和渗透压的数值，只与一定量溶液中的溶质的____________有关，而与溶质的______无关。渗透压产生的根本原因是______透过半透膜的组分在膜两边的______不相等而引起的。对温度为 T/K、浓度为 c/mol · dm^{-3} 的稀溶液所能产生的渗透压Π=______。

5. 如右图有两根毛细管内均装有液体，管内液体对管的润湿情况分别是：图(a)是______润湿；图(b) 是________润湿。若在两管的右端外侧都加点热，则管内液体肯定会流动，而流动的方向则图(a)是向________流；图(b)是向________流。用来判断上述管内液体流动方向的两点依据分别是表面张力与______的关系及______的方向问题。



(a)　　(b)

6. 在一个装满 0.001mol · dm^{-3}K_2SO_4 溶液的卧式容器中间安

放一节固体 $BaSO_4$ 多孔塞，把溶液隔成两边，塞中细孔充满溶液，则此装置所涉及的胶体系统的胶团结构式应写成 ______。若在塞的两边各放一个电极，通以直流电，则溶液将向电极的______极移动。当以 0.1mol·dm^{-3} 的 K_2SO_4 溶液代替 0.001 mol·dm^{-3} 的 K_2SO_4 溶液时，加以相同的电压，则溶液向电极的________极移动。而移动的速度与前相比则变________了。如果用 $Ba(NO_3)_2$ 溶液代替 K_2SO_4 溶液，通电后，溶液将向电极的______极移动。而此时所涉及的胶体系统的胶团结构式可写成_____。上述装置中所进行的过程，在胶体化学中称_____现象。

7. 电解质中能使溶胶聚沉的离子是与胶粒电荷_______离子。随此离子价数的增高，聚沉能力______，而聚沉值______。若用 20cm^3 浓度为 1 mol·dm^{-3} 的 KCl 溶液能刚好使得 20cm^3 某溶胶聚沉，则此 KCl 的聚沉值是______mol·dm^{-3}。

8. 所谓简并度指的是某一能级所对应的______________。而等概率定理就是说系统中_______________概率相等。而残留熵产生的原因则是________________________。

二、简要回答下列问题（6 分）

1. 说明水的三相点与它的冰点的区别。

2. 简述气体碰撞理论的要点。

3. 在稳态近似法中，“稳态”的含义是什么？

三、综合题（共 54 分）

1. （12 分）有 1mol –20°C 的过冷水，在绝热密闭的容器中部分凝结成 0°C 的冰、水两相共存的平衡系统。计算（1）有多少摩尔的水结成了冰；（2）该过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS、ΔA 与ΔG。已知：在 0°C 时冰的熔化热为 6009.7J·mol^{-1}。在 25°C 时，水与冰的标准熵分别为 69.96 和 39.33J·K^{-1}·mol^{-1}；水与冰的平均恒压热容分别为 75.3 和 36.0J·K^{-1}·mol^{-1}。设系统的体积 $V_{终}=V_{初}$。

2. （8 分）证明　(1) $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

(2) 用热力学原理证明条件恒定，在 100°C 和 202.65kPa 时，水比水蒸气稳定。

3. （10 分）计算在 1200°C 时固态 FeO 的分解压力。分解反应为：$FeO(s) \rightleftharpoons Fe(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$。已知此反应的$\Delta C_p$=$-3.2J \cdot K^{-1}$。在 25°C 时此反应的$\Delta H^\ominus = 268.8kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S^\ominus$=$70.88J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

4. （12 分）在 25°C 时下述电池

$$Ag|AgCl(s)|HCl(b)|Cl_2(100kPa)|Pt$$

的电动势 E=1.136V，它的温度系数$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -5.95\times10^{-4}V \cdot K^{-1}$。已知在 25°C 时标准电极电势 $E^\ominus(Cl_2/Cl^-)$=1.358V，$E^\ominus(Ag^+/Ag)$=0.7994V。(1) 写出电池反应，并计算它的ΔG、ΔS 与ΔH；(2) 计算 25°C 时 AgCl(s)的标准电极电势 $E^\ominus(AgCl(s)/Ag)$；(3) 计算 25°C 时 AgCl(s)的溶度积 K_{sp}。

5.（12 分）反应 $PCl_5 \longrightarrow PCl_3+Cl_2$，若 PCl_5 的初浓度为 $1mol \cdot dm^{-3}$，初速度为 $0.01mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$。假设该反应级数分别为(1)零级，(2) 一级，(3) 二级，(4) 2.5 级。请分别计算各不同级数时反应的速率常数 k，半衰期 $t_{1/2}$ 和 PCl_5 的浓度降到 $0.1mol \cdot dm^{-3}$ 时所需的时间。

参 考 解 答

一、填空题

1. 相等；消失；0；0
2. 稳定相态单质；氧气；燃烧的最终产物
3. 液相开始起泡沸腾时的温度；气相开始凝结出露珠似的液滴时的温度；两固相同时熔化的最低温度；$A(s)+B(s) \rightleftharpoons C(l)$；不稳定化合物分解

成一纯固相与溶液时的温度；$A_mB_n \rightleftharpoons B(s)+C(溶液)$

4. 凝固点降低；沸点升高；质点数；本性；能；化学势；cRT
5. 不能；能；右；左；温度；弯曲液面的附加压力
6. $\left\{[BaSO_4]_m \cdot nSO_4^{2-}, 2(n-x)K^+\right\}^{2x-} \cdot 2xK^+$；负；负；慢；正；

   $\left\{[BaSO_4]_m \cdot nBa^{2+}, 2(n-x)NO_3^-\right\}^{2x-} \cdot 2xNO_3^-$；电渗
7. 相反的异电；增加；下降；0.5
8. 所有不同量子状态的数目；各微观状态出现的；在低温下量热熵的实验中，系统未达真正的平衡态

二、简答题

1. 水的相图中，冰、水、水蒸气三相共存的相平衡点称为水的三相点。冰点则是在 101.325kPa 压力下被空气饱和了的水的凝固点，主要区别如下：

	系统温度	系统压力	平衡相	Φ	f
三相点	0.01°C (273.16K)	0.610kPa	s = l = g	3	0
冰　点	~0°C (273.15K)	101.325kPa (外压)	s = l	2	1

2. 碰撞理论的要点如下：

(1) 分子是无相互作用的刚球，称为碰撞理论的硬球模型.

(2) 分子起反应必须首先发生碰撞——反应的必要条件。

(3) 只有活化分子间的碰撞（有效碰撞）才能生成产物分子——反应的充分条件。

(4) 假定每一次活化分子间的碰撞都能生成产物分子，则单位时间单位体积内活化分子对的碰撞次数就是化学反应速率。依碰撞理论可以推导出与阿累尼乌斯经验公式完全一致的反应速率公式.

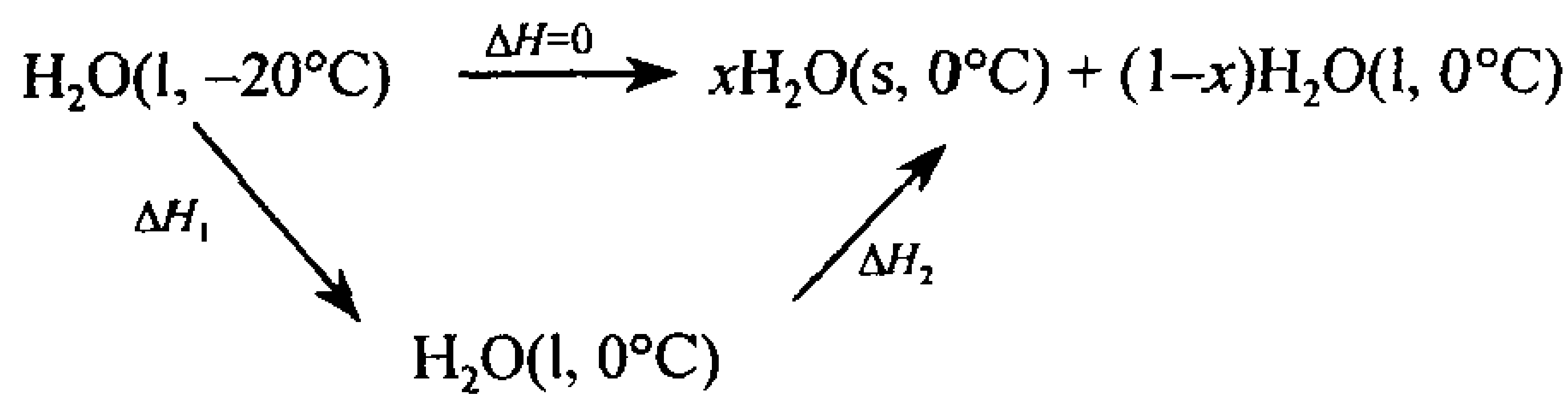
碰撞理论能给于阿累尼乌斯公式理论说明，赋于阿累尼乌斯公式中各项明确的物理意义。但由于硬球模型较简单，应用于凝聚态反应时会引起很大误差，且不能解决活化能的理论计算问题，这些构成

碰撞理论应用的局限性。

3. 稳态法中的“稳态”是指反应系统中的活性中间体（如含单电子的原子、原子团）的生成速率等于其消毁速率，活性中间体的浓度不随时间的变化而变化（或活性中间体浓度随时间的变化率等于零）的状态。显然，稳态不是平衡态，化学反应的稳态是化学反应以一定速率进行着的状态。

三、综合题

1. (1) 设有 x mol 的冰生成，过程如下：



由上述过程可知，

$$\Delta H_1 = -\Delta H_2$$

$$C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l}) \cdot \Delta T = -[x(-\Delta H_{熔})]$$

$$x = \frac{C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l}) \cdot \Delta T}{\Delta H_{熔}} = \frac{75.3 \times 20}{6009.7}\mathrm{mol} = 0.25\mathrm{mol}$$

(2) $\Delta H=0$，$Q=0$

又因 $V_{终}=V_{初}$，所以 $W=0$，$\Delta U=0$。

$$\Delta S = S_{终} - S_{初} = [x S^\ominus(\mathrm{s}, 273\mathrm{K}) + (1-x)\ S^\ominus(\mathrm{l}, 273\mathrm{K})] - S^\ominus(\mathrm{l}, 253\mathrm{K})$$

$$= \{[0.25(S^\ominus(\mathrm{s}, 298\mathrm{K}) + C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{s}) \ln\frac{273}{298})] + [(1-0.25)(S^\ominus(\mathrm{l}, 298\mathrm{K}) + C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l}) \ln\frac{273}{298})]\} - (S^\ominus(\mathrm{l}, 298\mathrm{K}) + C_{p,\mathrm{m}}(\mathrm{l}) \ln\frac{253}{298})$$

$$= \{[0.25(39.33+36.0\ln\frac{273}{298})] + [0.75(69.96+75.3\ln\frac{273}{298})]\} - (69.96+75.3\ln\frac{253}{298})\}\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$= (9.04+47.52) - 57.63\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$= -1.07\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = -\Delta(TS) = T_1S_1 - T_2S_2$$

$$= (253\times57.63 - 273\times56.56)\mathrm{J} = -860.5\mathrm{J}$$

$$\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)=-\Delta(TS)=\Delta A=-860.5\text{J}$$

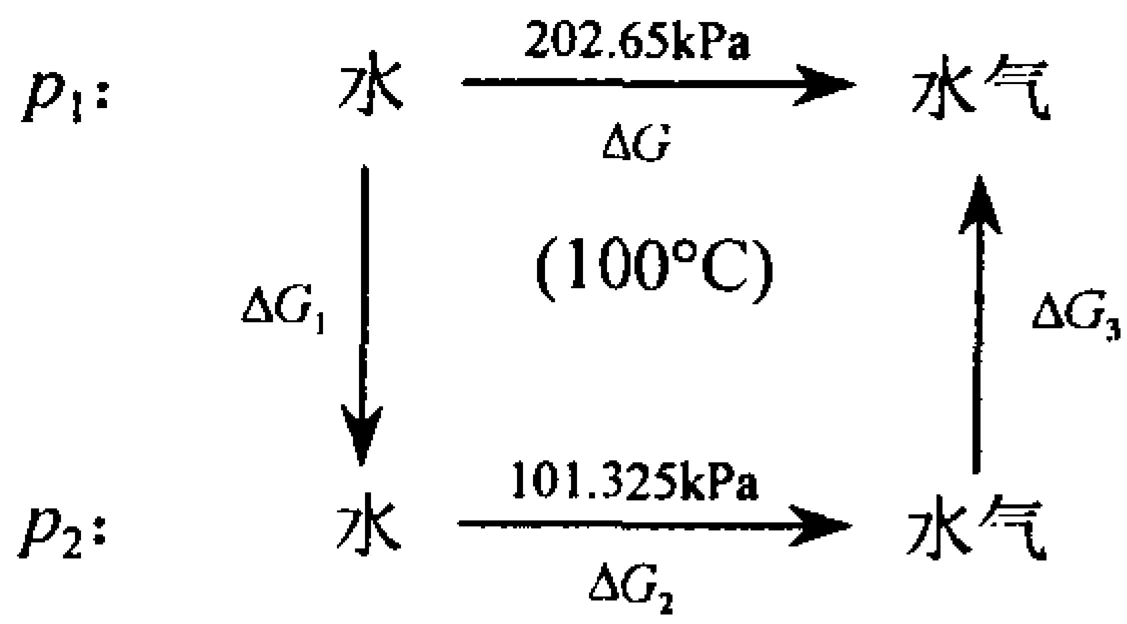
2. (1) 设 $H=f(T,p)$

$$\mathrm{d}H=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p,$$

在恒容下将等式两边除以 dT，得：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=C_p+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(2) 设计恒温在 100°C 下的循环过程如下：



由 $\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$ 知，当恒温时有

$$\mathrm{d}G=V\mathrm{d}p$$

即
$$\Delta G=\int V\mathrm{d}p$$

对此循环，有

$$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3$$
$$=\int_{p_1}^{p_2}V_{水}\mathrm{d}p+0+\int_{p_2}^{p_1}V_{气}\mathrm{d}p=\int_{p_2}^{p_1}(V_{气}-V_{水})\mathrm{d}p>0$$

以上结果说明在此条件下水不能自发地变成水气，即水比水蒸气稳定。

3. $\Delta H^{\ominus}(1473\text{K})=\Delta H^{\ominus}(298\text{K})+\Delta C_p\cdot\Delta T$

$$=[268800+(-3.2)(1473-298)]\text{J}=265040\text{J}$$

$$\Delta S^{\ominus}(1473\text{K})=\Delta S^{\ominus}(298\text{K})+\Delta C_p\ln\frac{1473}{298}$$
$$=[70.88+(-3.2)\ln\frac{1473}{298}]\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$
$$=65.77\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G^{\ominus}(1473\text{K})=\Delta H^{\ominus}(1473K)-T\Delta S^{\ominus}(1473\text{K})$$
$$=(265040-1473\times65.77)\text{J}=168161\text{J}$$

由 $$\Delta G^{\ominus}(1473\text{K}) = -RT\ln K_p^{\ominus} = -RT\ln(\frac{p(\text{O}_2)}{p^{\ominus}})^{1/2}$$

$$= -\frac{1}{2}RT\ln(p(\text{O}_2)/p^{\ominus})$$

$$\ln(p(\text{O}_2)/p^{\ominus}) = -\frac{\Delta G^{\ominus}(1473\text{K})}{\frac{1}{2}RT} = -\frac{168161\times 2}{8.314\times 1473} = -27.4627$$

$$p(\text{O}_2)/p^{\ominus} = 1.1834\times 10^{-12}$$

$$p(\text{O}_2) = 1.1834\times 10^{-12}\times 100\text{kPa} = 1.1834\times 10^{-10}\text{kPa}$$

4. (1) 电池反应：$\text{Ag}+\frac{1}{2}\text{Cl}_2(100\text{kPa}) \longrightarrow \text{AgCl(s)}$

$$\Delta G = -zEF = -1\times 1.136\times 96500\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -109.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = zF(\frac{\partial E}{\partial T})_p = 1\times 96500\times(-5.95\times 10^{-4})\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -57.42\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = (-109.6 + 298.2\times(-57.42)\times 10^{-3})\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= -126.73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 由电池反应可知，此电池的 $E^{\ominus} = E$ 。

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^{\ominus}(\text{AgCl(s)}/\text{Ag})$$

$$E^{\ominus}(\text{AgCl(s)}/\text{Ag}) = E^{\ominus}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E^{\ominus}$$

$$= (1.358 - 1.136)\text{V} = 0.222\text{V}$$

(3) AgCl(s)的溶解反应为：

$$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$$

它所对应的电池应设计为

$$\text{Ag}|\text{Ag}^+\|\text{HCl}(b)|\text{AgCl(s)}|\text{Ag}$$

此电池的 $$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{AgCl(s)}/\text{Ag}) - E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag})$$

因为 $$E^{\ominus} = \frac{RT}{zF}\ln K_a = \frac{RT}{zF}\ln K_{sp}$$

故 $$\ln K_{sp} = \frac{zFE^{\ominus}}{RT} = \frac{1\times 96500\times(0.222-0.7994)}{8.314\times 298.2} = -22.474$$

$$K_{sp} = 1.736\times 10^{-10}$$

5. 已知 $c_{A,0}$=1mol・dm^{-3}，$r_{A,0}$=0.01mol・dm^{-3}・s^{-1}

(1) 零级：$k=r=r_{A,0}=0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$

$$t_{\frac{1}{2}}=\frac{c_0}{2k}=\frac{1}{2\times0.01}\text{s}=50\text{s}$$

$$t=\frac{c_0-c}{k}=\frac{1-0.1}{0.01}\text{s}=90\text{s}$$

(2) 一级：　$r=kc$　　　　$r_0=kc_0$

$$k=\frac{r_0}{c_0}=\frac{0.01}{1}\text{s}^{-1}=0.01\text{s}^{-1}$$

$$t_{1/2}=\frac{\ln2}{k}=\frac{0.6931}{0.01}\text{s}=69.31\text{s}$$

$$t=\frac{1}{k}\ln\frac{c_0}{c}=(\frac{1}{0.01}\ln\frac{1}{0.1})\text{s}=230.3\text{s}$$

(3) 二级：　$r=kc^2$　　　　$r_0=kc_0{}^2$

$$k=\frac{r_0}{c_0^2}=\frac{0.01}{1^2}\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}=0.01\text{mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{s}^{-1}$$

$$t_{1/2}=\frac{1}{kc_0}=\frac{1}{0.01\times1}\text{s}=100\text{s}$$

$$t=\frac{1}{k}\left(\frac{1}{c}-\frac{1}{c_0}\right)=\frac{1}{0.01}\left(\frac{1}{0.1}-\frac{1}{1}\right)\text{s}=900\text{s}$$

(4) 2.5 级：　$r=kc^{2.5}$　　　　$r_0=kc_0{}^{2.5}$

$$k=\frac{r_0}{c_0^{2.5}}=\frac{0.01}{1^{2.5}}=0.01\text{mol}^{-1.5}\cdot\text{dm}^{1.5}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$t_{1/2}=\frac{1}{(n-1)k}\left(\frac{1}{c^{n-1}}-\frac{1}{c_0^{n-1}}\right)=\frac{1}{(2.5-1)\times0.01}\left(\frac{1}{0.5^{2.5-1}}-\frac{1}{1^{2.5-1}}\right)\text{s}=121.8\text{s}$$

$$t=\frac{1}{(2.5-1)\times0.01}\left(\frac{1}{0.1^{2.5-1}}-\frac{1}{1^{2.5-1}}\right)\text{s}=2042\text{s}$$

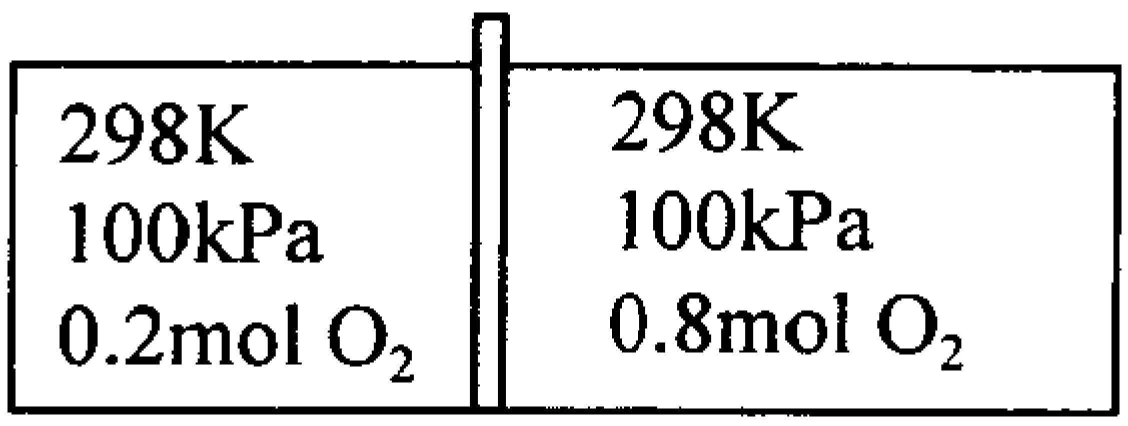
研究生入学考试物理化学试题 (3)

一、选择题 (共 20 分)

1. 理想气体由状态 I 等温自由膨胀到状态 II，可用系统的下列哪个状态函数来判断过程的自发性？(　　)

A. ΔG　　B. ΔA　　C. ΔS　　D. ΔH

2. 如图所示，将隔板抽开后，混合过程中系统熵变为(　　)。



A. $0.994\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$　　B. 0　　C. $4.16\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$　　D. $-4.16\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$

3. 在 723K 的抽空容器中将氮和氢以 $N_2 : H_2$=1∶3 的比例通入并建立化学平衡，则系统的组分数 C 和自由度 f 是(　　)。

A. $C=3, f=2$　　B. $C=2, f=2$

C. $C=1, f=1$　　D. $C=1, f=2$

4. 已知某温度时反应 $2NH_3 \rlap{=}{=} N_2+3H_2$ 的标准平衡常数为 0.25，在此温度下，反应 $\frac{1}{2}N_2+\frac{3}{2}H_2 = NH_3$ 的标准平衡常数为(　　)。

A. 0.5　　B. 1　　C. 2　　D. 4

5. 298K 时物质 A 和 B 以摩尔比为 2∶1 的比例组成理想溶液，已知此温度时 $p_A^* = 90\text{kPa}$，$p_B^* = 30\text{kPa}$，平衡时气相中 A 和 B 的摩尔比为(　　)。

A. 6∶1　　B. 4∶1　　C. 3∶1　　D. 2∶1

6. 系统的温度升高，气体在固体表面的吸附量通常是(　　)。

A. 增加　　B. 减少　　C. 不变　　D. 先增加后减少

7. 微小晶体的熔点与普通晶体的熔点相比，微小晶体的熔

点(　　)。

A. 高　　B. 低　　C. 和普通晶体相同　　D. 不确定

8. 在水平放置的毛细管中装有润湿性液体，在毛细管左端加热时，管中液体将(　　)。

A. 向右移动　　B. 向左移动

C. 不移动　　D. 左右来回移动

9. 在一定温度下稀释电解质溶液，其摩尔电导率将(　　)。

A. 增大　　B. 不变　　C. 减小　　D. 先增大后减小

10. 若 $Cu^{2+}+2e^{-}\longrightarrow Cu$ 的 $E^{\ominus}=0.34V$，则 $\frac{1}{2}Cu\longrightarrow \frac{1}{2}Cu^{2+}+e$ 的 $E^{\ominus}$ 为(　　)。

A. 0.17V　　B. 0.34V　　C. −0.17V　　D. −0.34V

二、计算题 (共 58 分)

1. (8 分) 373K，100kPa 时，1mol 水恒温向真空挥发完，最终压力为 30kPa，此过程吸热 46.02kJ，计算此过程的 W、ΔU、ΔH、ΔS 和ΔG。(液态水的体积可忽略，水蒸气可视为理想气体。)

2. (6 分) 25℃、$p^{\ominus}$下，$B_2H_6(g)$的燃烧反应为

$$B_2H_6(g)+3O_2(g) == B_2O_3(s)+3H_2O(g)$$

已知 1mol $B_2H_6(g)$燃烧时放热 2020kJ•mol^{-1}，单质 B 燃烧生成 1mol $B_2O_3(s)$时放热 1264kJ；水的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g)=-241.8\ kJ\cdot mol^{-1}$。求 $B_2H_6(g)$的标准摩尔生成焓。

3. (8 分) 在斜方硫与单斜硫的晶型转变点附近，它们的蒸气压公式分别为：

$$\ln\frac{p(\text{斜方})}{Pa}=-\frac{12130}{T/K}+38.85$$

$$\ln\frac{p(\text{单斜})}{Pa}=-\frac{11703}{T/K}+37.68$$

计算单斜硫变为斜方硫的晶型转变温度及晶型转变热。

4. (6 分) 293K 时乙醚的蒸气压为 58.95kPa，在 100g 乙醚中溶有一非挥发性有机物 10g，乙醚的蒸气压降低为 56.79kPa，求该有机物的摩尔质量。(乙醚的摩尔质量为 $74.08 \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$。)

5. (8 分) 反应 $\mathrm{C(石墨)} + 2\mathrm{H_2(g)} \longrightarrow \mathrm{CH_4(g)}$ 在 873K 时，反应焓为 $\Delta_r H_m^\Theta = -88.05\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，且与 T 无关。已知各物质的标准熵为: $S_m^\Theta(\text{石墨}) = 20.08\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$,

$S_m^\Theta(\mathrm{H_2, g}) = 162.76\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$,

$S_m^\Theta(\mathrm{CH_4, g}) = 236.8\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$。求

(1) 873K 时的标准平衡常数;

(2) 估算 1023K 时的标准平衡常数;

(3) 为了提高 $\mathrm{CH_4}$ 的产率，温度和压力是高一些好还是低一些好。

6. (6 分) 药物阿斯匹林水解在 100°C 时的速率常数为 0.33 $\mathrm{h^{-1}}$，活化能为 $56.43\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，求 17°C 时阿斯匹林水解 30%需多少时间?

7. (8 分) 把浓度为 $15.81\ \mathrm{mol \cdot m^{-3}}$ 的醋酸溶液注入电导池中，测得电阻为 655Ω，求醋酸的摩尔电导率 Λ_m、电离度 α 和离解平衡常数 K_c。已知 $\Lambda_m^\infty(\mathrm{H^+}) = 349.82 \times 10^{-4}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$，$\Lambda_m^\infty(\mathrm{Ac^-}) = 40.9 \times 10^{-4}\ \mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$，电导池常数 K_{cell} 为 $13.7\mathrm{m^{-1}}$。

8. (8 分) 有电池 $\mathrm{Cu(s)|Cu(Ac)_2(0.1\ mol \cdot kg^{-1})|AgAc(s)|Ag(s)}$ 在 298K 时的电动势 E=0.372V，电动势的温度系数 $(\partial E/\partial T)_p = 0.0002\ \mathrm{V \cdot K^{-1}}$，已知 298K 时 $E^\Theta(\mathrm{Ag^+/Ag}) = 0.80\mathrm{V}$，$E^\Theta(\mathrm{Cu^{2+}/Cu}) = 0.340\mathrm{V}$，$F = 96500\mathrm{C \cdot mol^{-1}}$。

(1) 写出电极反应和电池反应;

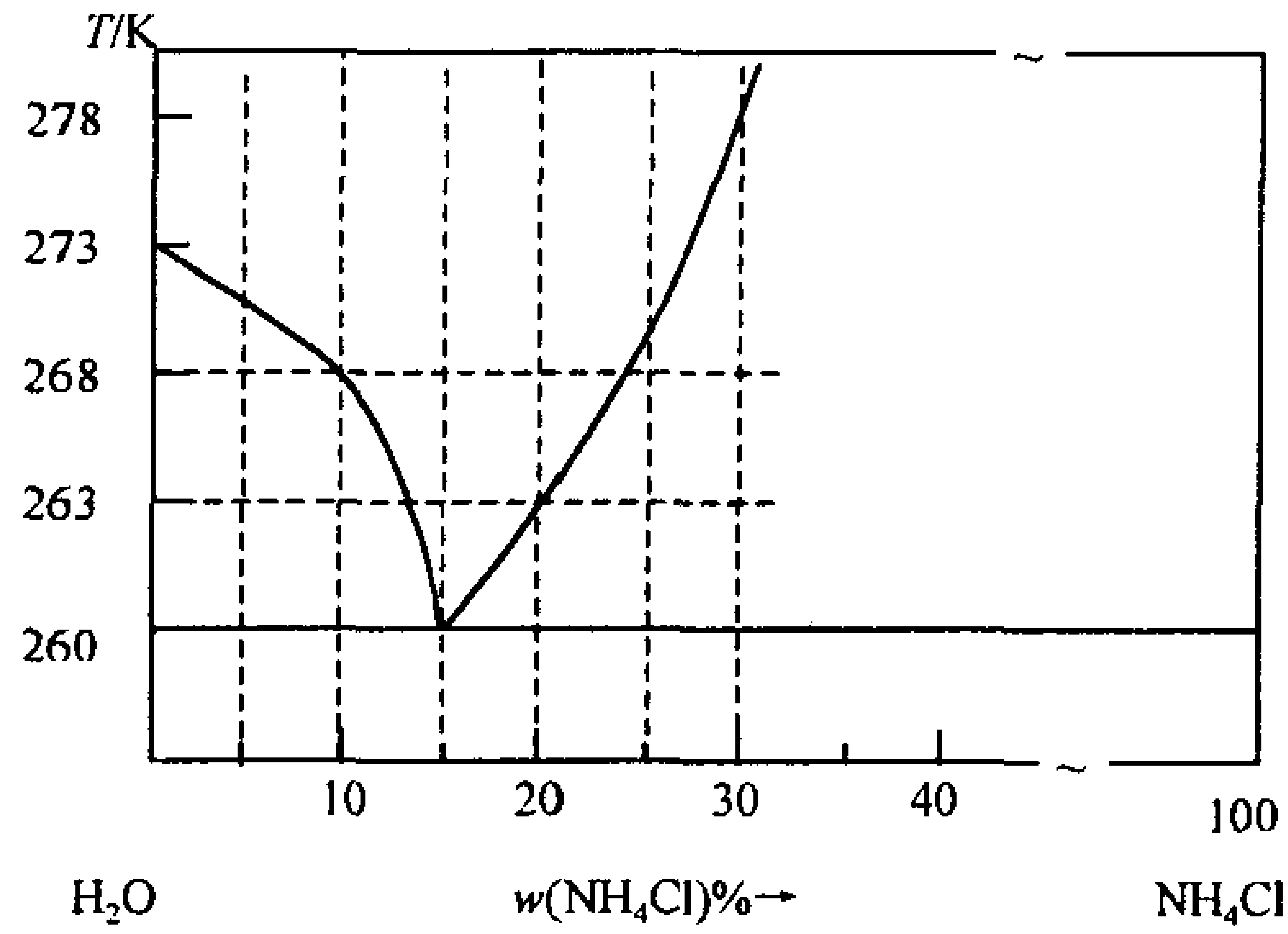
(2) 298K 时，当电池有 $2F$ 的电量通过时，求电池反应的 $\Delta_r G_m$、$\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$;

(3) 将 $\mathrm{AgAc(s)} = \mathrm{Ag^+} + \mathrm{Ac^-}$ 安排成电池，并求 AgAc(s)溶

度积 K_{sp}。

三、问答题（共 22 分）

1. (10 分) 下图为 H_2O-NH_4Cl 的温度-组成图。根据相图回答下列问题：



(1) 若一溶液冷却到 268K 时开始析出冰，问 750g 该溶液含有多少克 NH_4Cl? 若冷却该溶液，最多可析出多少克纯冰?

(2) 将 15% NH_4Cl 水溶液冷却到 268K 可得多少冰?

(3) 将 100g 25% 的 NH_4Cl 水溶液冷却到 263K，此时系统共有几相，各相的浓度和质量各为多少?

2. (6 分) 光气热分解的总反应为 $COCl_2 \!=\!=\!= CO+Cl_2$，该反应的历程为

$$(1)\ Cl_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_{+1}}{\rightleftharpoons}} 2Cl$$

$$(2)\ Cl + COCl \xrightarrow{k_2} CO + Cl_3$$

$$(3)\ Cl \underset{k_{-3}}{\overset{k_{+3}}{\rightleftharpoons}} Cl_2 + Cl$$

其中反应(2)为速控步，反应(1)、(3)是快速对峙反应，问速率方程 $r = dc(CO)/dt = ?$

3. (6 分) 当白光照射硫溶胶时，在入射光的正对面可见到什

么现象？在入射光的侧面又能观察到什么现象？为什么？

参 考 解 答

一、选择题

1．B　2．B　3．C　4．C　5．A　6．B　7．B　8．A　9．A　10．B

二、计算题

1.
$$W=0,\quad Q=46.02\text{kJ},\quad \Delta U=46.02\text{kJ}$$
$$\Delta H=\Delta U+p(\text{g})V(\text{g})=49.12\text{kJ}$$
$$\Delta G=\int V\text{d}p=RT\ln\frac{p_2}{p_1}=-3734\text{J}$$
$$\Delta S=\frac{\Delta H}{T}+R\ln\frac{p_1}{p_2}=141.7\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

2.
$$\Delta_f H_m^\ominus(B_2O_6,g)=\Delta_f H_m^\ominus(B_2O_6,s)+3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,g)-\Delta_r H_m^\ominus$$
$$=30.6\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3.
$$-\frac{12130}{T/\text{K}}+38.85=-\frac{11703}{T/\text{K}}+37.68,\quad T=365\text{K}$$
$$\ln(p/\text{Pa})=-\frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{R}\cdot\frac{1}{T}+B$$
$$\Delta H=12130R-11703R=3550\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4.
$$p_A=p_A^* x_A=p_A^*(1-x_B)=p_A^*\left(1-\frac{W_B/M_B}{W_A/M_A+W_B/M_B}\right)$$
$$M_B=195\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

5. (1) $\Delta G_m^\ominus=\Delta H_m^\ominus-T\Delta S_m^\ominus=6932.4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1},\quad K^\ominus=0.385$

(2) $\ln\dfrac{K^\ominus(T_2)}{K^\ominus(T_1)}=\dfrac{\Delta H_m^\ominus}{R}\left(\dfrac{1}{T_1}-\dfrac{1}{T_2}\right),\quad K^\ominus(T_2)=0.065$

(3) 降低温度，升高压力对反应有利。

6.
$$\ln\frac{k_1}{0.33}=\frac{56430}{8.314}\left(\frac{1}{373.2}-\frac{1}{290.2}\right)$$
$$k_1=0.001817\text{h}^{-1},\quad \ln(1/0.7)=0.001817t,\quad t=196.3\ \text{h}$$

7.
$$\kappa=K_{cell}/R=2.092\times10^{-2}\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$$
$$\Lambda_m=\kappa/c=1.32\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^{\infty} = 3.91\times10^{-2}\ \mathrm{S\cdot m^2\cdot mol^{-1}}$$

$$\alpha = \Lambda_m / \Lambda_m^{\infty} = 3.38\times10^{-2},\quad K_c = \frac{(c/c^{\Theta})\alpha^2}{1-\alpha} = 1.87\times10^{-5}$$

8. (1) 负极：$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

正极：$2AgAc + 2e^- \longrightarrow 2Ag + 2Ac^-$

电池反应：$Cu(s) + 2AgAc(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2Ac^- + 2Ag(s)$

(2)
$$\Delta_r G_m = -zFE = -71.80\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p = 38.6\ \mathrm{J\cdot K^{-1}mol^{-1}}$$

$$\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m = -60.29\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

(3) 负极：$Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$

正极：$AgAc + e^- \longrightarrow Ag + Ac^-$

电池反应：$AgAc(s) = Ag^+ + Ac^-$

电池：$Ag(s) \mid Ag^+ \parallel Ac^- AgAc(s), Ag(s)$

因
$$0.372 = E^{\Theta}(Ac^-, AgAc/Ag) - E^{\Theta}(Cu^{2+}/Cu) - (RT/2F)\ln a(Cu^{2+})a^2(Ac^-)$$

故
$$E^{\Theta}(Ac^-, AgAc/Ag) = 0.623\mathrm{V}$$

$$(RT/F)\ln K_{sp} = 0.623 - 0.80,\quad K_{sp} = 1.01\times10^{-3}$$

三、问答题

1. (1) 溶液浓度为 10%，即含 75g NH_4Cl。最多析出冰 250g。

(2) 没有冰析出。

(3) NH_4Cl 固体与溶液二相平衡。固相为纯 NH_4Cl 固体，液相浓度为 20%。固相重量为 6.25g，液相重量为 93.75g。

2. $r = \mathrm{d}c(CO)/\mathrm{d}t = k_2 c(Cl)c(COCl_2)$

因 $K = c^2(Cl)/c(Cl_2)$ 　所以$c(Cl) = K^{1/2}c^{1/2}(Cl_2)$

故 $r = \mathrm{d}c(CO)/\mathrm{d}t = k_2 K^{1/2} c^{1/2}(Cl_2)c(COCl_2) = kc^{1/2}(Cl_2)c(COCl_2)$

3. 在入射光的正对面可见溶胶呈红色，而在侧面则观察到淡蓝色的丁铎尔圆锥。原因是溶胶对入射白光具有散射效应。散射光强度与入射光的波长的四次方成反比。所以，在侧面见到的是被溶胶散射的短波长的蓝色光，而在正对面则见到的是透射过来的长波长的红光。

研究生入学考试物理化学试题（4）

一、填空题（10分）

1. 历史上被称为物理化学“三剑客”的三位科学家分别是______、______和______。他们分别于______、______和______年获得诺贝尔化学奖，并于______年创办了德文版______杂志，这标志着______学科的诞生。

2. 理想气体从相同始态分别经绝热可逆膨胀和绝热不可逆膨胀到相同的终态压力，则终态的温度 $T_{可逆}$______$T_{不可逆}$，终态的体积 $V_{可逆}$______$V_{不可逆}$（填入>、=或<）。

3. 水蒸气的 T_c=374°C，表明常温下水蒸气______液化。

4. $Z=\dfrac{pV_m}{RT}$，当 $Z>1$ 时，表明实际气体______压缩，当 $Z<1$ 时，表明实际气体______压缩。如果 $Z=1$，说明被研究的气体是______气体。

5. 拉乌尔定律及亨利定律同时在全部浓度范围内适用的溶液是______。

6. 理想气体经过节流过程，气体的ΔT______，ΔU______，ΔH______，ΔS______，ΔA______，ΔG______（填入>0, <0 或=0）。

7. 由统计热力学可知，单原子分子理想气体的平动内能 U_m=______，$C_{v,m}$=______，双原子分子理想气体，在较低温度下，其热容 $C_{v,m}$ =______，在极高温度下，双原子分子理想气体的等容热容 $C_{v,m}$ = ______。

8. 依表面张力与物质结构、组成的关系，当 $CuSO_4$ 溶于水形成溶液后，其表面张力$\sigma_{液}$______$\sigma_{水}$(纯水)，$CuSO_4$ 的表面浓度 $c_{表}$______$c_{平}$(体相平均浓度)，表面吸附量Γ______0，$CuSO_4$ 是表面______性物质。

9. 刚到冷凝点，新凝结出的小液珠的 $p_{小}$______p^*（普通液

体)；水刚到沸点，器皿底部出现的小气泡内压 $p_{内}$______p(大气压)； NaCl 水溶液刚刚饱和析出的小晶粒的溶解度 $c_{小}$______$c_{普}$(普通晶粒溶解度)。

10. 气体在固体表面可发生物理吸附和化学吸附。氧气在某固体表面发生吸附，400K 时吸附过程较慢，350K 时吸附过程更慢，主要原因是______。

二、选择题（10 分）

1. 对于水的三种状态：

(1) $H_2O(l)$，373.15K, 101.325kPa：μ_1；

(2) $H_2O(g)$，373.15K，101.325kPa：μ_2；

(3) $H_2O(g)$，373.15K，$\frac{1}{2}$(101.325kPa)：μ_3。

下列等式正确的是(　)。

A. $\mu_1-\mu_2=0$，$\mu_1-\mu_3=0$　　　B. $\mu_2-\mu_1=RT\ln 2$，$\mu_1-\mu_3=RT\ln 2$

C. $\mu_1-\mu_3=0$，$\mu_2-\mu_1=RT\ln 2$　　　D. $\mu_2-\mu_1=0$，$\mu_1-\mu_3=RT\ln 2$

2. 某单组分体系的 $V_m(l)<V_m(s)$，当压力升高时，其熔点将(　)。

A. 升高　　B. 降低　　C. 不变　　D. 不确定

3. N_2 的临界温度是 124K，如果想要液化 N_2 就必须(　)。

A. 在恒温下增加压力　　　B. 在恒温下降低压力

C. 在恒压下升高温度　　　D. 在恒压下降低温度

4. 实际气体经节流膨胀后，则(　)。

A. $\Delta H=0$，$\Delta p>0$　　　B. $\Delta H=0$, $\Delta T<0$

C. $\Delta H=0$，$\Delta p<0$　　　D. $\Delta H>0$, $\Delta p<0$

5. A、B 两液体混合物在 T-X 图上出现最低点，则该混合物对拉乌尔定律产生(　)。

A. 正偏差　　B. 负偏差　　C. 没偏差　　D. 无规则

6. $\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT\ln J_a$，当选用不同的标准状态时，反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 改变，该反应的 $\Delta_r G_m$ 和 J_a（任意活度商）将(　)。

A. 都变　　　　　　B. 都不变

C. J_a变，$\Delta_r G_m$ 不变　　　　　　D. J_a不变，$\Delta_r G_m$ 变

7. $Fe^{3+}(a_1), Fe^{2+}(a_2)|Pt(s)$属于(　　)。

A. 第三类电极　　　　　　B. 第二类电极

C. 第一类电极　　　　　　D. 氧化物电极

8. 一定体积的水，当聚成一个大球，或分散成许多小水滴时，在相同温度下，这两种状态的性质不变的是(　　)。

A. 表面能　　　　　　B. 表面张力

C. 比表面积　　　　　　D. 液面下的附加压力

9. 对反应 $A+\frac{1}{2}B = C$，有(　　)。

A. $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B^{1/2}$　　　　　　B. 反应的级数 n=1.5

C. 反应的分子数 m=1.5　　　　　　D. $-\frac{dc_A}{dt} = 2\left(-\frac{dc_B}{dt}\right) = \frac{dc_C}{dt}$

10. 表面活性物质加入到溶液中，则会发生下列变化(　　)。

A. 溶液的$\frac{d\sigma}{dc}>0, \Gamma>0$　　　　　　B. 溶液的$\frac{d\sigma}{dc}<0, \Gamma>0$

C. 溶液的$\frac{d\sigma}{dc}>0, \Gamma<0$　　　　　　D. 溶液的$\frac{d\sigma}{dc}<0, \Gamma<0$

三、问答题（15 分）

1. 吸热反应不能自动进行吗？为什么？

2. 依电极反应　　　$H^+ + e \rightleftharpoons H$

通过简要推导（适当应用公式），阐明交换电流密度 i_0 的物理意义。

3. 在甲醇氧化制备甲醛的实验中，空气通过甲醇蒸发器作为原料气，实验时用铁钼催化剂，甲醇蒸发器的温度必须严格控制在 3±1°C，其原因是什么？

四、证明题（15 分）

1. 某气体的状态方程为 $p(V_m-a)=RT$，a 为大于零的正数，

证明该气体经节流膨胀后会产生致热效应。

2. 独立的离域子系统的熵与配分函数的关系为

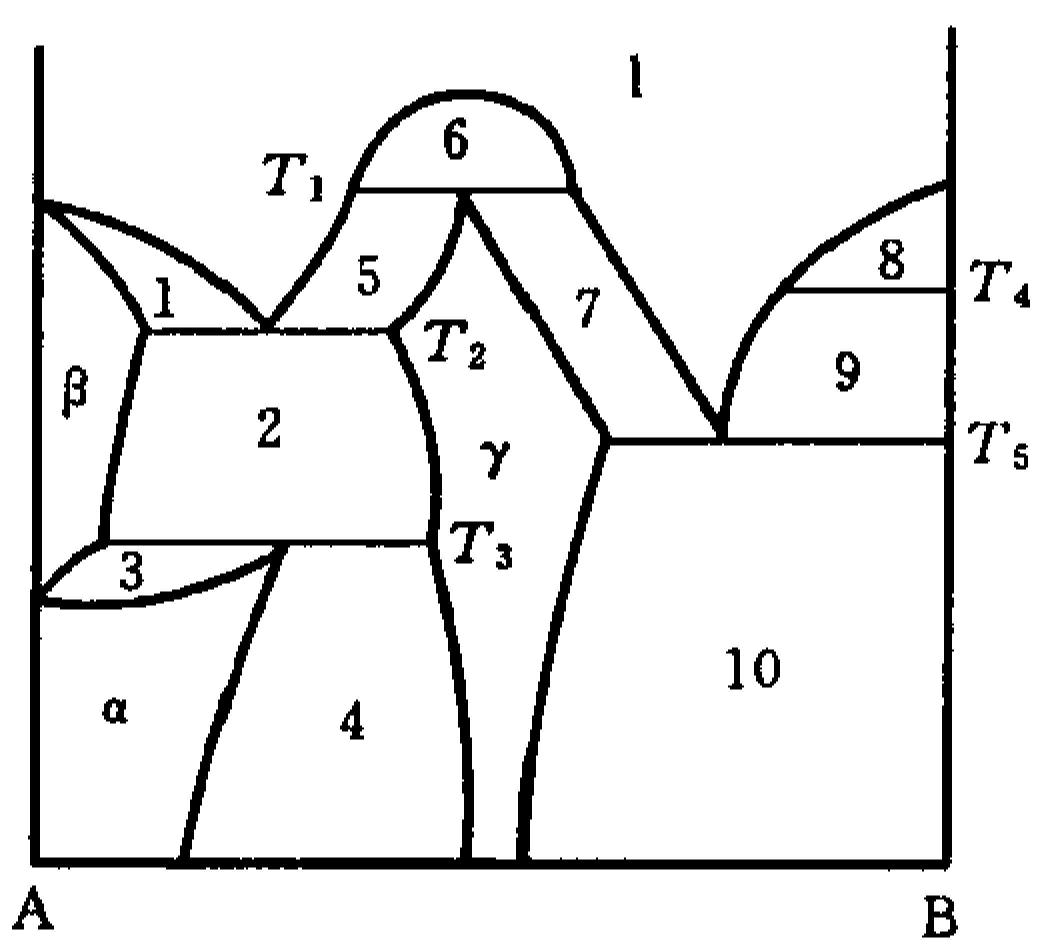
$$S = Nk\ln\frac{q}{N} + \frac{U}{T} + Nk$$

证明：亥姆霍兹函数 $A = -kT\ln(q^N/N!)$

吉布斯函数 $G = -kT\ln(q^N/N!) + NkTV(\frac{\partial \ln q}{\partial V})_T$

（N 的数量级约 10^{23}，对这样大的数 $\ln N! = N\ln N - N$ 成立）。

五、相图分析题（10 分）



A-B 二元相图如下图所示，写出相区 1~10 的相组成；并说明温度线 $T_1 \sim T_5$ 各由几相组成？（1：液相；α, β, γ：固溶体）

六、计算题（40 分）

1. 已知 373.15K 下水的标准气化热为 40.64kJ·mol^{-1}，且可认为气化热不随压力而改变，蒸气可视为理想气体，液体水的摩尔体积与气态时相比可忽略不计。现有 373.15K，202.65kPa 外压下的 2mol 压力为 202.65kPa 的过饱和水蒸气完全变为液态水，求此过程的 Q、W、ΔU、ΔH、ΔS 及ΔG。

2. 在 15°C 下，将 1 mol NaOH 溶入 4.559mol 水，此溶液的蒸气压为 596.5Pa，已知在此温度下，纯水的饱和蒸气压为 1705Pa。试求：

(1) 此溶液中水的活度系数为多少？

(2) 溶液中的水和纯水的化学势相差多少？

3. 298K 时，电池 Pt, $H_2(p^{\ominus})$|NaOH（水溶液）|HgO(s)|Hg, Pt 的 E=0.9261V

(1) 写出电极反应及电池反应；

(2) 求 298K 时电池反应的平衡常数；

(3) 已知 $\Delta_f H_m^\ominus$ (HgO, s)= −90.71kJ・mol^{-1}，$\Delta_f H_m^\ominus$ (H_2O, l)= −285.84kJ・mol^{-1}，求 E(308K)。

4. 反应 A(g)⟶2B(g)在一个恒容容器中进行，反应的温度为 373K，测得不同时间系统的总压如下：

t/min	0	5	10	25	∞
p/kPa	35.597	39.997	42.663	46.663	53.329

t=∞时全部 A 均消失。

(1) 试导出 A 的浓度与系统总压的关系；

(2) 求该二级反应的速率常数 k（单位用：dm^3・mol^{-1}・s^{-1} 表示）。

参 考 解 答

一、填空题

1. 范特霍夫；阿累尼乌斯；奥斯特瓦尔德；1901；1903；1909；1887；物理化学；物理化学
2. <; <
3. 容易
4. 不易被；容易被；理想
5. 理想溶液
6. =0；=0；=0；>0; <0; <0
7. $\frac{3}{2}RT$；$\frac{3}{2}R$；$\frac{5}{2}R$；$\frac{7}{2}R$
8. >; <; <; 惰
9. >; <; >
10. 氧气在该固体表面的吸附属化学吸附

二、选择题

1. D 2. B 3. A 4. C 5. A 6. C 7. A 8. B 9. D 10. B

三、问答题

1. 吸热反应可能自动进行。依$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ 可知，只要$|T\Delta S|>|\Delta H|$，$\Delta S>0$，

则$\Delta G<0$，反应可自发进行，此时熵因素决定反应自发进行的方向。

2. 对于电极反应：

$$H^+ + e \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} H$$

用 r_1, r_{-1} 分别表示还原过程和氧化过程的反应速度，则有：

$$r_1=k_1[H^+] \qquad (\text{还原过程})$$

$$r_{-1}=k_{-1}[H] \qquad (\text{氧化过程})$$

则净反应速度　　$r_{净}=r_1-r_{-1}$

净电流　　$i_{净}=i_1-i_{-1}$

当电极反应达到平衡态时，有　$i_{净}=i_1-i_{-1}=0$

令 $i_1=i_{-1}=i_0$，i_0即为交换电流密度，是电极处于平衡态时氧化过程或还原过程电流密度的绝对值。

3. 甲醇和空气混合气是可爆炸气体，爆炸低限为甲醇含量 5.5%（体积百分数），当实验以铁钼催化剂进行催化反应时，实验条件应控制在甲醇体积百分数低于爆炸低限。根据甲醇蒸气压与温度的关系，必须使甲醇在 3±1°C 蒸发才能保证安全。

四、证明题

1.

$$p(V_m-a)=RT$$

$$V_m=\frac{RT+ap}{p}=\frac{RT}{p}+a$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial_T}\right)_p=\frac{R}{p}$$

证明节流膨胀产生致热效应，即证 $\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H<0$。因为节流膨胀过程的 $dp<0$，当$\mu<0$ 时，必有 $dT>0$，故产生致热效应。

依据热力学函数基本关系式，可知：

$$dH_m=TdS_m+V_m dp$$

将 $dS_m=\left(\frac{\partial S_m}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial S_m}{\partial P}\right)_T dp$ 代入上式得：

$$\mathrm{d}H = T\left[\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p\right] + V_{\mathrm{m}}\mathrm{d}p$$

$$= T\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T + V_{\mathrm{m}}\right]\mathrm{d}p \qquad ①$$

因为节流膨胀过程的 dH=0，故有：

$$\left[T\cdot\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T\right]_H = -\left[T\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T + V_{\mathrm{m}}\right]_H \mathrm{d}p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{-T\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T + V_{\mathrm{m}}}{T\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p} \qquad ②$$

另一方面， $$\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p = \frac{C_{p,\mathrm{m}}}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S_{\mathrm{m}}}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V_{\mathrm{m}}}{\partial T}\right)_p = -\frac{R}{p} \qquad ③$$

将③式代入②式整理得：

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T\cdot\frac{R}{p} + V_{\mathrm{m}}}{T\cdot\frac{C_{p,\mathrm{m}}}{\mathrm{T}}} = \frac{pV_{\mathrm{m}} - ap}{p} - V_{\mathrm{m}}/C_{p,\mathrm{m}} = -\frac{a}{C_{p,\mathrm{m}}} < 0$$

2. $$A = U - TS$$

$$A = U - NkT\ln\frac{q}{N} - U - NkT = -kT(N\ln q - N\ln N + N)$$

$$= -kT(\ln q^N - \ln N!) = -kT\ln(q^N/N!)$$

$$G = A + pV$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$-p = -NkT\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

$$G = -kT\ln(q^N/N!) + NkTV\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V}\right)_T$$

五、相图分析题

1. $\beta \rightleftharpoons l$， 2. $\beta \rightleftharpoons \gamma$， 3. $\beta \rightleftharpoons \alpha$， 4. $\alpha \rightleftharpoons \gamma$， 5. $l \rightleftharpoons \gamma$，
6. $l_1 \rightleftharpoons l_2$， 7. $\gamma \rightleftharpoons l$， 8. $l \rightleftharpoons B$， 9. $l \rightleftharpoons B$， 10. $\gamma \rightleftharpoons B$。

T_1线：$l_1 \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons l_2$，三相；$T_2$线：$\beta \rightleftharpoons l \rightleftharpoons \gamma$，三相；$T_3$线：$\beta \rightleftharpoons \alpha \rightleftharpoons \gamma$，三相；$T_4$线：$l \rightleftharpoons B$，二相；$T_5$线：$\gamma \rightleftharpoons l \rightleftharpoons B$，三相。

六、计算题

1. 该过程为恒压过程

$$Q = \Delta H = \{2\times(-40.64)\}\text{kJ} = -81.28\text{kJ}$$

$$W = p_{环}(\Delta V) = p_{环}\times(V(\text{l}) - V(\text{g})) = -p_{环}V(\text{g})$$

$$= -pV(\text{g}) = -n(\text{g})RT = -2\times 8.314\times 373.15\text{J} = -6.205\text{kJ}$$

$$\Delta U = Q - W = (-81.28 + 6.205)\text{kJ} = -75.075\text{kJ}$$

$$\Delta H = Q = -81.28\text{kJ}$$

ΔS 的计算：

始态	过程	终态
2 mol H_2O(g) 202.65kPa 379.15K	—恒压，ΔS→	2 mol H_2O(l) 202.65kPa 373.15K
↓ ΔG_1　ΔS_1		↑ ΔG_3　ΔS_3
2 mol H_2O(g) 101.325kPa 379.15K	—ΔS_2，ΔG_2→	2 mol H_2O(l) 101.325kPa 373.15K

$$\Delta S_1 = nR\ln\frac{V_2}{V_1} = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = 2\times 8.314\times\ln 2 = 11.528\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \frac{-2\times\Delta_r H_m}{373.15} = -\frac{81280.0}{373.15}\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -217.82\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 \approx 0$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -206.29\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T(\Delta S) = [-81.28 - 373.15\times(-206.29)\times 10^{-3}]\text{kJ} = -4.303\text{kJ}$$

2. (1) 水的活度 $a = p/p^*_{水} = 596.5/1705 = 0.35$

$$x_{水} = 4.559/5.559 = 0.82，\ \gamma_{水} = 0.35/0.82 = 0.427$$

(2) $\Delta\mu = RT\ln a_{水} = [8.314\times(273.15+15)\ln 0.35]\mathrm{J} = -2515\mathrm{J}$

3. (1)

$$\begin{array}{lrcl} & H_2 + 2OH^- & \longrightarrow & 2H_2O + 2e^- \\ +) & HgO + H_2O + 2e^- & \longrightarrow & Hg + 2OH^- \\ \hline \end{array}$$

电池反应： $H_2(g) + HgO(s) \longrightarrow Hg(l) + H_2O(l)$

(2) 此电池反应 $\quad \Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus，\quad E = E^\ominus$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K_a = -zFE^\ominus$$

$$\ln K_a = \left[zFE^\ominus/(RT)\right] = 72.142,\quad K_a = 2.15\times10^{31}$$

(3) $\Delta_r H_m^\ominus(298\mathrm{K}) = \Delta_f H_m^\ominus(H_2O) - \Delta_f H_m^\ominus(HgO) = -195.13\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

$$\Delta_r S_m^\ominus = \left(\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus\right)/T = -55.0\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$$

$$(\partial E/\partial T)_p = \Delta_r S_m^\ominus/(zF) = -2.85\times10^{-4}\mathrm{V\cdot K^{-1}}$$

$$E(308\mathrm{K}) = E(298\mathrm{K}) + (\partial E/\partial T)_p(308-298) = 0.923\mathrm{V}$$

4.

	$A(g) \longrightarrow$	$2B(g)$	总压力	
$t=0$	p_0'	p_0''	$p_0 = p_0' + p_0''$	①
$t=t$	$p_0' - p_x$	$p_0'' + 2p_x$	$p_t = p_0' + p_0'' + p_x$	②
$t=\infty$	0	$p_0'' + 2p_0'$	$p_\infty = p_0'' + 2p_0'$	③

②–① 得 $\quad p_x = p_t - p_0$

③–① 得 $\quad p_0' = p_\infty - p_0$

③–② 得 $\quad p_0' - p_x = p_\infty - p_t$

二级反应： $\quad 1/c_A - 1/c_{0,A} = kt \quad$ ④

因 $\quad c = n/V = p/RT$

故 $\quad c_{0,A} = p_0'/(RT) = (p_\infty - p_0)/(RT)$

$\quad c_A = (p_0' - p_x)/(RT) = (p_\infty - p_t)/(RT)$

将其代入④式，整理得： $k = RT(p_t - p_0)/[t(p_\infty - p_t)(p_\infty - p_0)]$

将各组数据代入上式，计算平均值： $k_{平均} = 0.193\mathrm{dm^3\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}}$

研究生入学考试物理化学试题（5）

一、填空题（共 10 分）

1. 对于连续反应 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$，设 A 的初始浓度为 a，则中间产物 B 出现极大值的时间 t_{max}=______，此时 B 浓度的极大值 y_{max}=______。

2. 分别用反应物和生成物表示反应 A + 3B══2C 的反应速率，它们之间的关系为______________。

3. 反应 A+2B⟶P 的反应机理如下：$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C$，$C + B \xrightarrow{k_2} P$，其中 A、B 为反应物，P 为产物，C 为高活性中间物，则：dc_p/dt=______，在______条件下，总反应表现为二级。

4. 铅酸蓄电池的电池符号为______________________；电极及电池反应如下：______。

5. 一封闭容器中有半容器水，将容器进行加热，以水和蒸气为体系，则 Q______0，ΔU______0，ΔH______0，W______0（填入<、>或=）。

6. 具有两亲结构的表面活性剂分子能在界面上________，因此降低了____________________。

7. 光敏剂是________________________的物质。光化反应的初级阶段 $A+h\nu \xrightarrow{k} A^*$，则反应速率 $-\frac{dc_A}{dt}$=___________。

8. 在 298K 和 101325Pa 下，反应 A══B+C 的转化率 α=25%，如果加入催化剂，则转化率 α___________。

9. 将 $AgNO_3$ 溶液和 NaI 溶液混合制取 AgI 溶胶，如果 $AgNO_3$ 过量，则溶胶的胶团结构为__________________________。

10. 外加电解质可以使电动电势 ζ 改变符号，这是由于____。

二、选择题（共 10 分）

1. 将 1mol A 和 1mol B 两种物质置于一烧杯中，完全反应生成了 1mol C 和 1mol D 两种物质，则反应进度ξ是(　)。

A. ξ=1　B. ξ=2　C. ξ=1/2　D. ξ不能被确定

2. 对于理想气体，其标准态是(　)。

A. T=273.15K, $p_{系}$=101325Pa　B. T=298.15K, $p_{系}$=101325Pa

C. T=373.15K, $p_{系}$=101325Pa　D. $p_{系}$=101325Pa

3. 某强电解质为$M_{\nu+}^{z+}A_{\nu-}^{z-}$，其中 z^+、z^-分别为正负离子的电价数，$z^+>z^-$，用 r_+、r_-代表正、负离子的运动速度，t_+、t_-为正、负离子的迁移数，则电解质浓度增加时，有(　)。

A. r_+增大，r_-增大，t_+增大，t_-减小

B. r_+减小，r_-减小，t_+减小，t_-增大

C. r_+减小，r_-减小，t_+增大，t_-减小

D. r_+增大，r_-增大，t_+减小，t_-增大

4. 稀释强电解质溶液时，其摩尔电导率Λ_m 会发生下列哪种变化?(　)

A. Λ_m 减小　B. Λ_m 不变

C. Λ_m 增大　D. Λ_m 先增大，后减小

5. 浓差电池的标准电动势 $E^\ominus$ 一定是(　)。

A. $E^\ominus>0$　B. $E^\ominus<0$

C. $E^\ominus=0$　D. $E^\ominus$ 值无法确定

6. 在刚性密闭容器中，有下列理想气体的反应达到平衡

$$A(g) + B(g) = C(g)$$

若在恒温下加入一定量的惰性气体，则平衡将(　)。

A. 向右移动　B. 向左移动

C. 不移动　D. 无法确定

7. 对于恒沸混合物，下列说法中错误的是(　)。

A. 不具有确定组成

B. 其沸点随外压的改变而改变

C. 平衡时气相和液相组成相同

D. 与化合物一样具有确定的组成

8. 将A、B两种气体以1∶2封入一真空容器，反应$A(g)+2B(g)$ ══$C(g)$为吸热反应，300°C 平衡时系统的总压力为p_1，在 500°C 平衡时总压力为p_2，则(　)。

A. $p_2=p_1$　B. $p_2>p_1$　C. $p_2<p_1$　D. p_2与p_1无法比较

9. 298K 及 101325Pa 下，B 溶于 A 成理想溶液，溶液（1）体积为 2 升，$x_B=0.25$，化学位为$\mu(1)$；溶液(2)体积为 1 升，$x_B=0.5$，化学位为$\mu(2)$。则(　)。

A. $\mu(1)>\mu(2)$　B. $\mu(1)=\mu(2)$

C. $\mu(1)<\mu(2)$　D. $\mu(1)$和$\mu(2)$无法比较

10. 下列关系式成立的是(　)。

A. $\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K_c$　B. $\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K_x$

C. $\Delta_r G_m^\ominus=-RT\ln K_p^\ominus$　D. $\Delta_r G_m=-RT\ln K_p^\ominus$

三、简要回答下列问题（共 20 分）

1. 如何从C_p及C_V的定义出发，利用C_p-C_V推导出理想气体的$C_{p,m}-C_{V,m}=R$（写出简要推导步骤）。

2. 举例说明什么叫毛细管现象？解释产生毛细管现象的原因及这一现象的实际应用。

3. 丁铎尔效应及其产生的原因是什么？有何实际应用？

4. 试用克拉贝龙方程，解释水的相图中固-液平衡线向上向纵轴倾斜的原因。

四、通过计算判断 298K 及 101325Pa 下，1 mol 水变成水蒸气的过程能否自动进行。(1) 已知 298K 时$p^*(H_2O, l) = 3167.7Pa$，且水蒸气视为理想气体。(2) 已知$C_{p,m}(H_2O, l)=18\times4.184$ $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，$C_{p,m}(H_2O, g)=8.2\times4.184J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$\Delta_{vap}H_m(H_2O, l)=9713\times4.184J\cdot mol^{-1}$。（要求根据已知条件（1）和（2），分别进行计算，得出结论。）（14 分）

五、298K 时 $Ag^+\mid Ag$ 的 $E^\ominus=0.7991V$，$Cl^-|AgCl(s)|Ag$ 的

$E^{\ominus}$=0.2224V，设计电池计算：

(1) AgCl 在 0.01mol・$dm^{-3}$$KNO_3$ 溶液中的溶解度（设此溶液 $r_{\pm}$=0.889），溶解度用 b(mol・kg^{-1})表示。

(2) AgCl(s)=Ag^+(aq)+Cl^-(aq)的标准吉布斯自由能 $\Delta_r G_m^{\ominus}$。（8 分）

六、设将少量非挥发性溶质 B 加入到定量溶剂 A 中，体系达到新的平衡态，A 在气体和液体中的化学位相等，据此请推导出稀溶液的沸点上升公式为

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^{*2}}{\Delta_{vap} H_m(A)} \cdot x_B \text{和} \Delta T_b = K_b b_B$$

式中，T_b^* 是纯 A 的沸点；x_B 是溶质 B 的摩尔分数；b_B 是溶质 B 的质量摩尔浓度，K_b 是沸点上升常数。（12 分）

七、某溶液中的反应 A+B⟶P，当$[A_0]=1\times10^{-4}$mol・dm^{-3}，$[B_0]=1\times10^{-2}$mol・dm^{-3} 时，实验测得不同温度下吸光度随时间的变化如下：

t/min		0	57	130	∞
298K	A(吸光度)	1.390	1.030	0.706	0.100
308K	A(吸光度)	1.460	0.542	0.210	0.110

当 298K 时固定$[A_0]=1\times10^{-4}$mol・dm^{-3}，改变$[B_0]$，实验测得 $t_{1/2}$ 随$[B_0]$的变化如下：

$[B_0]$/mol・dm^{-3}	1×10^{-2}	2×10^{-2}
$t_{1/2}$/min	120	30

设速率方程 $r=k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}$，求$\alpha$、$\beta$、$k$ 及 E_a。（8 分）

八、如图所示（可参阅本题解答，这里将图省略）

(1) 标出各相区的名称（用字母表示亦可），指出平衡相。

(2) 写出 CED 线的名称，线上各点的Φ及 f 各是多少？

(3) 当物系（点 O）经图中箭头方向冷却时，会发生哪些相变化？指明相应的Φ及 f 的变化。（12 分）

九、戊二烯基阴离子（$C_5H_5^-$）具有线型结构，试用休克尔分子轨道法写出共轭π键的分子轨道波函数及其相应的能级。（6分）

参 考 解 答

一、填空题

1. $\ln k_1 - \ln k_2/(k_1-k_2)$;　　$a(\frac{k_1}{k_2})^{-\frac{k_2}{k_2-k_1}}$

2. $r_A = \frac{1}{3} r_B = \frac{1}{2} r_C$

3. $d[P]/dt = k_1k_2[A][B]^2/(k_{-1}+k_2)[B])$;　　$k_{-1} << k_2[B]$

4. $Pb|H_2SO_4|PbO_2$　或 $Pb|PbSO_4(s)|H_2SO_4|\ PbSO_4(s)|PbO_2$

$$-)\ Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2e^-$$
$$+)\ PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$
$$\overline{\qquad Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad}$$

5. >; >; >; =

6. 定向排列；界面张力

7. 吸收光后能加速光化反应；kI_a

8. =25%

9. $[(AgI)_m nAg^+(n-x)NO_3^-]^{x+} \cdot xNO_3^-$10. 反离子进入紧密层

二、选择题

1. D　2. D　3.B　4. C　5. C　6. B　7. D　8. C　9. A　10. C

三、问答题

1. $C_p - C_V = \frac{\delta Q_p}{dT} - \frac{\delta Q_V}{dT} = \frac{(dU + pdV) - dU}{dT} = p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$

　因　　$pV = nRT$,　$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$

　所以　$C_p - C_V = nR$　　或　　$C_{p,m} - C_{V,m} = R$

2. 例如，将玻璃毛细管插入水中，管内液面会高于管外液面，这种现象就

属于毛细管（上升）现象。这一现象可用曲面蒸气压效应及管内液体与管壁的接触角的大小加以解释。应用举例（略）。

3. 当一束光通过溶胶体系时，从垂直光前进的方向可观察到光柱，此即丁铎尔效应。这一现象是胶体粒子对光散射的结果。可用来区别溶胶和真溶液。

4. 克拉贝龙（Clapeyron）方程为：

$$dp/dT=\Delta_{ph}H/(T\Delta V)$$

或

$$dT/dp=T\Delta V/\Delta_{ph}H$$

(1) 若视固-液平衡线为冰的熔点曲线，则因为 $V_m(H_2O, s)>V_m(H_2O, l)$，所以$\Delta V<0$，$\Delta_{ph}H>0$)，显然（$dT/dp$）<0；

(2) 若视固-液平衡线为水的凝固点曲线，则$\Delta V>0$，$\Delta_{ph}H<0$（水凝固时放热），同样有（dT/dp)<0。

(1)、(2)表明：随压力的增大，水的凝固点（或冰的熔点）会下降，故水的相图中固-液平衡线向上向纵轴倾斜。

四、(1) 298K, 101325Pa, $H_2O(l)$ $\xrightarrow{\Delta G}$ 298K, 101325Pa, $H_2O(g)$

$\downarrow \Delta G_1$ $\qquad\qquad\qquad\qquad$ $\uparrow \Delta G_3$

298K, 3167.7Pa, $H_2O(l)$ $\xrightarrow{\Delta G_2}$ 298K, 3167.7Pa, $H_2O(g)$

$$\Delta G_1=\int_{p_1}^{p_2}V\mathrm{d}p=\int_{101325}^{3167.7}18\times10^{-6}\mathrm{d}p=-1.8\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_2=0$$

$$\Delta G_3=\int_{p_1}^{p_2}V\mathrm{d}p=\int_{p_1}^{p_2}\frac{RT}{p}\mathrm{d}p=RT\ln\frac{101325}{3167.7}=8585.6\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}$$

$\Delta G=\Delta G_1+\Delta G_2+\Delta G_3=8583.8\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}>0$，过程不能自动进行。

(2)

$H_2O(l)$, 298K $\xrightarrow{\Delta H, \Delta S_1}$ $H_2O(l)$, 373K $\xrightarrow{\Delta H_2, \Delta S_2}$ $H_2O(g)$, 373K $\xrightarrow{\Delta H_3, \Delta S_3}$ $H_2O(g)$, 298K

$\Delta H, \Delta S, \Delta G=\Delta H-T\Delta S$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= C_{p,m}(H_2O,l)\Delta T + 9713\times 4.184 + C_{p,m}(H_2O,g)\Delta T \\ &= 43714.4\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= \int_{298}^{373}\frac{C_{p,m}(H_2O,l)}{T}dT + \frac{\Delta_{ph}H_m}{T} + \int_{373}^{298}\frac{C_{p,m}(H_2O,g)}{T}dT = 118.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta G = \Delta H - 298\Delta S = 8520.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$$

过程不能自动进行，可见(1)与(2)的结果基本一致。

五、电池：$Ag|Ag^+||Cl^-|AgCl(s)|Ag$

(1) 电池反应：$AgCl(s) \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(Cl^- / AgCl(s)/Ag) - E^{\ominus}(Ag^+/Ag) = -0.5767\text{V}$$

$$\ln K_{sp} = nFE^{\ominus}/RT = -9.75,\ \ K_{sp} = 1.8\times 10^{-10}$$

$$K_{sp} = a(Ag^+)\cdot a(Cl^-) = (r_{\pm}b_{\pm}/b^{\ominus})^2$$

$$b = (K_{sp})^{1/2}/r_{\pm}b^{\ominus} = 1.51\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

(2)
$$\Delta G^{\ominus} = -nFE^{\ominus} = 55.65\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

六、
$$\mu_A{}^g = \mu_A{}^l$$

因
$$\mu_A^l = \mu_A^*(T,p) + RT\ln x_A$$

所以
$$\mu_A^g = \mu_A^*(T,p) + RT\ln x_A$$

$$\frac{\mu_A^g - \mu_A^*(T,p)}{T} = \frac{\Delta G_v}{T} = R\ln x_A$$

对 T 求导，利用 $\dfrac{d(\frac{\Delta G}{T})}{dT} = -\dfrac{\Delta H}{T^2}$，有

$$\frac{-\Delta_{vap}H_m}{RT^2} = \frac{d\ln x_A}{dT}$$

积分
$$\ln x_A = \frac{\Delta_{vap}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*}\right)$$

因
$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B$$

$$\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \approx -\frac{\Delta T_b}{T_b^{*2}}$$

故

$$\Delta T_b = \frac{RT_b^{*2}}{\Delta_{vap}H_m} \cdot x_B = \frac{RT_b^{*2}}{\Delta_{vap}H_m} \cdot M_A\left(\frac{w_B}{M_B w_A}\right) = K_b\left(\frac{w_B}{M_B w_A}\right)$$

$$\Delta T_b = K_b b_B$$

七、$c_B^\ominus >> c_A^\ominus$，故 $r = k'c_A^\alpha \quad (k' = kc_B^\beta)$

用一级反应尝试

$$k' = \frac{1}{t}\ln(c_A^\ominus / c_A) = \frac{1}{t}\ln(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A_t)$$

代入 298K 数据： $k_1' = 5.74\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}$， $k_2' = 5.81\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}$

k_1' 和 k_2' 基本相等，故α=1。 $k'_{平均} = 5.775\times10^{-3}\,\text{min}^{-1}$

又 $$(t_{y2})'/(t_{y2})'' = [(c_B^\ominus)''/(c_B^\ominus)']^\beta = 120/30$$

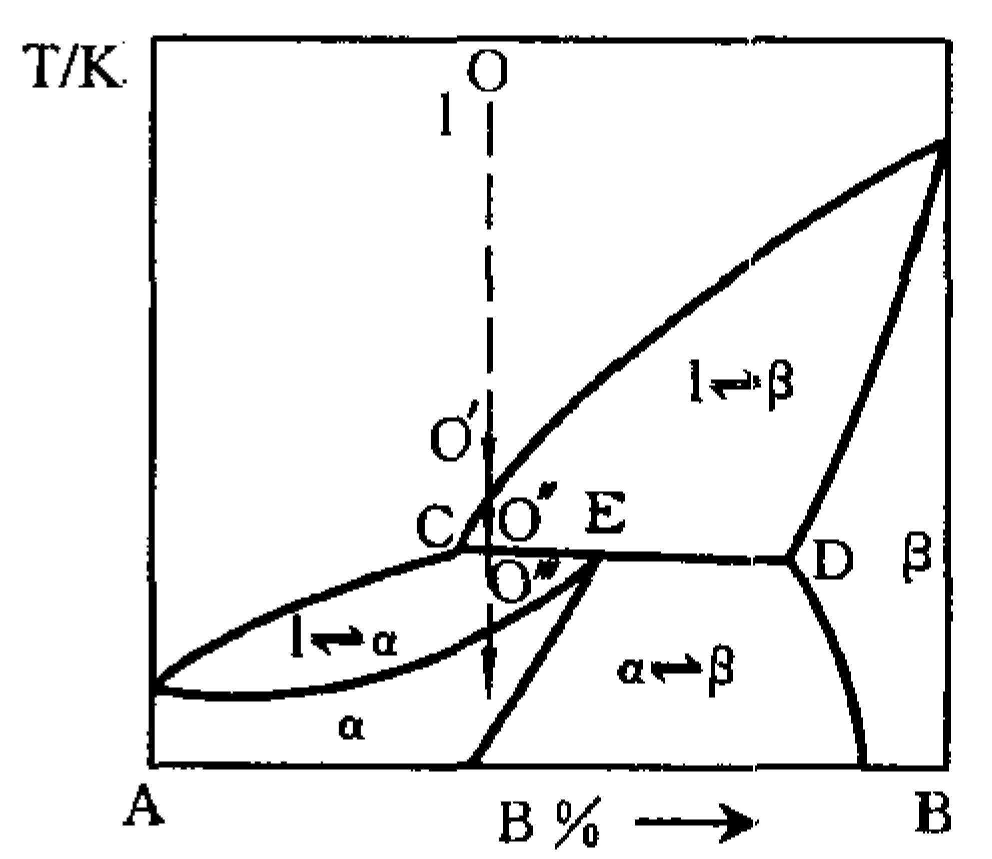
故 $$\beta = 2$$

298K 时，$k_1 = k'/(c_B^\ominus)^2 = 57.75\,\text{min}^{-1}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-2}$

同理：308K 时， $k_2 = 200\,\text{min}^{-1}(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{-2}$

依 $$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{k}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

可求得 E_a=94.79kJ · mol^{-1}



八、(1) 各相区名称如图。

(2) CED 为转熔反应线，线上各点：Φ=3，f=0。

(3)

$$\text{O}\begin{Bmatrix}\Phi=1\\ f=2\end{Bmatrix}\xrightarrow{冷却}\text{O}'\begin{Bmatrix}\beta\downarrow\\ \Phi=2\\ f=1\end{Bmatrix}\xrightarrow{冷却}\text{O}''$$

$$\text{O}''\begin{Bmatrix}\beta_D\downarrow,\ \alpha_E\downarrow\\ \Phi=3,\ f=1\end{Bmatrix}\xrightarrow[l_C+\beta_D\to\alpha_E]{冷却}$$

$$\text{O}'''\begin{Bmatrix}\alpha\ \downarrow\\ \Phi=2\\ f=1\end{Bmatrix}\xrightarrow{冷却}\alpha相区,\ \Phi=1,\ f=2$$

九、设ψ=$C_1\phi_1$+ $C_2\phi_2$+ $C_3\phi_3$+$C_4\phi_4$+$C_5\phi_5$，久期行列式方程为

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & x \end{vmatrix} = 0$$

展开得 $x(x^2-1)(x^2-3)=0$，因此有

$$\begin{cases} x_1 = -\sqrt{3} \\ x_2 = -1 \\ x_3 = 0 \\ x_4 = +1 \\ x_5 = +\sqrt{3} \end{cases} \qquad \begin{cases} E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta \\ E_2 = \alpha + \beta \\ E_3 = \alpha \\ E_4 = \alpha - \beta \\ E_5 = \alpha - \sqrt{3}\beta \end{cases}$$

将 $E_1 = \alpha + \sqrt{3}\beta$ 代入久期方程可得

$$\begin{aligned} -\sqrt{3}C_1 + C_2 \qquad\qquad &= 0 \\ C_1 - \sqrt{3}C_2 + C_3 \qquad &= 0 \\ C_2 - \sqrt{3}C_3 + C_4 \quad &= 0 \\ C_3 - \sqrt{3}C_4 + C_5 &= 0 \\ C_4 - \sqrt{3}C_5 &= 0 \end{aligned}$$

因此 $$C_2 = \sqrt{3}C_1, C_3 = 2C_1, C_4 = \sqrt{3}C_1, C_5 = C_1$$

再由归一化条件 $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2 = 1$ 可得

$$C_1 = \frac{1}{2\sqrt{3}} = C_5, \quad C_2 = \frac{1}{2} = C_4, \quad C_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

故 $$\psi_1 = \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_1 + \frac{1}{2}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_3 + \frac{1}{2}\phi_4 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_5$$

同理，将 E_2、E_3、E_4、E_5 代入久期方程并利用归一化条件可得

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_4 + \phi_5)$$

$$\psi_3 = \frac{\sqrt{3}}{3}\phi_1 - \frac{\sqrt{3}}{3}\phi_3 + \frac{\sqrt{3}}{3}\phi_5$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \phi_5)$$

$$\psi_5 = \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_1 - \frac{1}{2}\phi_2 + \frac{1}{\sqrt{3}}\phi_3 - \frac{1}{2}\phi_4 + \frac{1}{2\sqrt{3}}\phi_5$$

主要参考文献

[1] 傅献彩，沈文霞，姚天扬编. 物理化学(上、下册). 第四版. 北京：高等教育出版社，1990.

[2] 天津大学物理化学教研室编. 宋世漠，王正烈,李文斌修订.物理化学（上、下册）. 第三版. 北京：高等教育出版社，1998.

[3] 傅玉普主编. 多媒体 CAI · 物理化学. 第二版.大连：大连理工大学出版社，2000.

[4] 胡英主编. 物理化学. 第四版. 北京：高等教育出版社，1999.

[5] 印永嘉，奚正楷，李大珍编. 物理化学简明教程. 第三版. 北京：高等教育出版社，1992.

[6] 胡忠鲠主编. 现代化学基础. 北京：高等教育出版社，2000.

[7] 范崇正，杭瑚，蒋淮渭编. 物理化学——概念辨析、解题方法. 合肥：中国科技大学出版社，1999.

[8] 卫永祉，肖顺清编著. 物理化学复习引导.北京：科学出版社，1999.

[9] 傅鹰. 化学热力学导论. 北京：高等教育出版社，1976.

[10] 刘长俊等编. 相律及相图热力学. 北京：高等教育出版社，1995.

[11] 周公度，段连云编著. 结构化学基础. 北京：北京大学出版社，1995.

[12] Lerine I N. Physical Chemistry. 3th ed. McGraw-Hill,1988.

[13] Atkins P W. Physical Chemistry. 4th ed. Oxford University Press,1990.

[14] Lerine I N. Quantum chemistry. 3th ed. Allyn&Bacon, 1983.

序

物理化学是化学及与化学有关的学科的重要基础，现代化学突飞猛进的发展充分说明了这一点。对学化学的学生来说，能否通过学习正确地掌握物理化学的基本内容，是学好化学的关键。要学好物理化学仅仅依靠课堂学习是不够的，还需要做实验、做习题。特别是，做习题往往可以更活跃地从各个角度来讨论问题，把基础理论和专业知识融会贯通，加深对抽象概念的理解，提高分析问题和解决问题的能力。《物理化学题解》这本书正好满足了这个需要。

与同类书相比，本书特点突出。为了让学生弄清楚基本概念、弄明白基本理论、掌握好基本计算，本书在层次上，分基础篇、扩展篇和综合篇，在内容上，包括知识要点、例题解析和习题精粹等几部分，选题广泛，题型多样。它不仅是初学者的一本好辅导教材，也是从事物理化学教学的一本好参考书。

本书由长期耕耘在物理化学教学第一线的教师，根据教育部对高等院校物理化学课程教学的基本要求编写的，取材精炼，布局合理，形式活泼，文字通顺。作者努力运用辩证唯物主义观点阐明化学基本规律，概念的说明、原理的讨论、公式的推导、数据的引用、现象的叙述正确。全书的系统性强，注重内在联系，难易繁简前后呼应，且思维活跃、联系实际、便于自学。作者针对教学实际、强调基本理论、基本知识和基本技能，主次分明，详略恰当。相信广大读者会欢迎、热爱本书，阅读之后，定有获益匪浅之感。

武汉大学教授、博士生导师

屈松生

2001 年 6 月

本书所用符号名称

拉丁文字母

A 亥姆霍茨函数，截面积，吸光度，指数前因子，亲和势

a 活度，范德华参数，初始浓度

B 维里系数，任意物质，溶质，二组分系统中一个组分

b 范德华参数

b_B 物质 B 的质量摩尔浓度

C 热容，组分数，分子浓度

c_B 物质 B 的量浓度或 B 的浓度

D 扩散系数

d 直径

E 能量，活化能，电池电动势，电极电势

F 法拉第常数

f 自由度数，力，逸度

G 吉布斯函数，电导

g 简并度，重力加速度

H 焓

h 普朗克常数，高度

I 电流强度，离子强度，光强度，转动惯量

J 转动量子数

J_p 压力商

J_a 活度商

K 平衡常数电导池常数

$K^\ominus$ 标准平衡常数(热力学平衡常数)

K_f 熔点下降系数

K_b 沸点升高系数

k 玻尔兹曼常数，反应速率常数，亨利系数

L 阿伏加德罗常数，长度

l 长度，距离，角量子数

M 摩尔质量，角动量

m_B 物质 B 的质量

m 质量，磁量子数

m_s 自旋量子数

N 粒子数

n 物质的量，反应级数，量子数，折光指数

P 概率因子，概率

p 压力，动量

Q 热量，电量

q 粒子配分函数

R 摩尔气体常数，电阻，半径，里德堡能量，核间距

r 半径，距离

S 熵，物种数，铺展系数

T 热力学温度，动能，透光率

$t_{1/2}$ 半衰期

t 摄氏温度，时间，迁移数

U 热力学能，内能，能量

u 离子电迁移率

V 体积，势能

v 振动量子数

W 功，分布的微态数

w 质量分数

x 物质的量分数

y 物质的量分数(气相)

Z 碰撞数，压缩因子

z 离子价数，电荷数

希腊文字母

α 电离度，反应级数

β 反应级数

Γ 表面过剩物质的量，吸附量

γ 逸度系数，活度系数，反应级数

δ 距离，厚度

ε 能量，介电常数

ζ 电动电势

η 粘度，超电势

Θ 特征温度

θ 覆盖度，接触角，角度

κ 电导率

Λ_m 摩尔电导率

λ 波长

μ 化学势，折合质量，焦汤系数，偶极矩

ν 化学计量数，频率

ξ 反应进度

Π 渗透压

ρ 密度，电阻率

σ 表面张力

ϕ 量子效率，波函数

Φ 相数

Ψ 波函数

ψ 波函数

上、下标及其它符号

$\ominus$ 标准态

* 纯物质，纯物质标准态

0 基态，0K

∞ 无限稀薄，时间为无穷大

b 沸腾

c 燃烧，临界

e 电子，平衡

f 生成，凝固

g 气态

l 液态

s 固态，秒

mol 摩尔

n 原子核

r 转动

t 平动

v 振动

aq 水溶液

fus 熔化

sat 饱和

sln　溶液

sol　溶解

sub　升华

trs　固相转变

tot　总压

mix　混合

dil　稀释

vap　蒸发

± 　离子平均

‡ 　活化络合物或过渡态

Π 　连乘号

Σ 　加和号

exp　指数函数

def　定义

< > 　平均值